UNTERSUCHUNGEN ZUM TRANSPORTMECHANISMUS BEI DER CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Heinrich Goebel
aus Bochum

Bochum 1982

UNTERSUCHUNGEN ZUM TRANSPORTMECHANISMUS BEI DER CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER SELTENEN ERDEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Heinrich Goebel
aus Bochum

Bochum 1982

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1979
bis April 1982 am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum
angefertigt .

Eingereicht am : 23. April 1982
Datum der mündlichen Prüfung : 05. Juli 1982
Referent : Prof. Dr. H. Specker
Korreferent : Prof. Dr. H. Sabrowsky

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meinen Eltern

und meiner Frau

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. Hermann Specker,
möchte ich für die Stellung des Themas,
sein reges Interesse am Fortgang der
Untersuchungen sowie seine wertvolle Hilfe
und Beratung bei der Anfertigung dieser
Arbeit vielmals danken.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls,
die durch ihre freundliche Unterstützung
und hilfsbereite Aufgeschlossenheit an
der Entstehung dieser Arbeit mitwirkten,
danke ich herzlich.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. PROBLEMSTELLUNG	3
3. VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERAETE	5
3.1. Dünnschichtplatten	5
3.2. Lösungsmittel	6
3.3. Verbindungen der Seltenen Erden	7
3.4. Indikatoren	8
3.5. Reagentien für die Nitratbestimmung	11
3.6. Geräte für die Elektrophorese	11
4. ELEKTROPHORESE	12
4.1. Grundlagen und Prinzipien	13
4.1.1. Sog-Effekt	15
4.1.2. Chromatographie-Effekt	15
4.2. Elektrophorese auf Trägern	16
4.2.1. Papier-Elektrophorese	16
4.2.2. Dünnschicht-Elektrophorese	17
4.2.3. Ablenkungs-Elektrophorese	19
4.2.3.1. Kontinuierliche Verfahren	19
4.2.3.2. Diskontinuierliche Verfahren	20
4.2.4. Säulen-Elektrophorese	22

Seite

5. BESTIMMUNG DER NITRATGEHALTE IN DEN SUBSTANZFLECKEN 24

5.1. UV-spektrometrische Bestimmung 24

5.1.1. Aufstellung der Eichkurve 27

5.1.2. Bestimmung der Wiederfindungsrate 27

5.1.3. Bestimmung des Nitratgehalts gewanderter Substanzflecken 29

5.1.4. Bestimmung der Nitrat-Koordinationszahl 30

5.2. Nitrat-Bestimmung nach HLUCHAN und MAYER 33

5.2.1. Aufstellung der Eichkurve 34

5.2.2. Bestimmung des Nitrat-Gehalts gewanderter Substanzflecken 37

5.2.3. Bestimmung der Nitrat-Koordinationszahl 38

5.2.4. Gegenüberstellung der Koordinationszahlen aus UV-spektrometrischen und photometrischen Messungen 40

6. UNTERSUCHUNGEN ZUM ELEKTROPHORETISCHEN VERHALTEN DER LANTHANOIDE 46

6.1. Dünnschicht-Elektrophoretische Untersuchungen 47

6.1.1. Verwendetes Plattenmaterial 48

Seite

6.1.2. Vorbereitung der Dünnschichtplatte 49

6.1.3. Auftragung der Probelösungen 50

6.1.4. Elektrophorese-Apparatur 50

6.1.5. Durchführung der Elektrophorese 51

6.1.6. Behandlung der Dünnschichtplatten nach der Elektrophorese 52

6.2. Dünnschicht-Elektrophorese in wässrigen Migrationsmedien 52

6.2.1. Milchsäure als Migrationsmedium 52

6.2.2. Citronensäure als Migrationsmedium 56

6.2.3. EDTA-Lösung als Migrationsmedium 59

6.2.3.1. Elektrophoretische Wanderung bei pH = 7 60

6.2.3.2. Elektrophoretische Wanderung bei pH = 10 62

6.2.4. Ergebnisse der Dünnschicht-Elektrophorese in wässrigen Migrationsmedien 64

6.3. Dünnschicht-Elektrophorese in organischen Migrationsmedien 65

6.3.1. Leitlösung: Dioxan/Tributylphosphat/Salpetersäure konz. 66

6.3.2. Leitlösung: Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure konz. 67

6.3.2.1. Versuche mit selbst beschichteten Platten 70

Seite

6.3.3. Ergebnisse der Dünnschicht-Elektrophorese in organischen Migrationsmedien 70

6.4. Ablenkungs-Elektrophorese 73

6.4.1. Diskontinuierliche, aufsteigende Methode 73

6.4.2. Diskontinuierliche, absteigende Methode 80

6.4.3. Ergebnisse der Ablenkungs-Elektrophorese 87

6.5. Säulen-Elektrophorese 88

6.5.1. Aufbau der Elektrophorese-Säule 89

6.5.2. Durchführung der Elektrophorese 90

6.5.3. Ergebnisse der Säulen-Elektrophorese 90

6.6. Elektrophoretisches Verhalten der Lanthanoide in einem 3-Kammer-Trennrohr 92

6.6.1. Aufbau des 3-Kammer-Trennrohrs 92

6.6.2. Durchführung der Elektrophorese 93

6.6.3. Auftragen der Probelösung 94

6.6.4. Einfluß von Diffusion 95

6.6.5. Beurteilung der trägerfreien und der Trägermethode 96

6.6.6. Variation des THF-Gehalts der Leitlösung 100

6.7. Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeiten 105

Seite

6.7.1. Qualitative Bestimmung der Beweglichkeit 105

6.7.2. Quantitative Bestimmung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten 108

6.8. Elektrophoretische Untersuchungen mit $H_2[Sc(NO_3)_5]$ 115

6.8.1. Darstellung von $H_2[Sc(NO_3)_5]$ 115

6.8.2. Photometrische Scandium-Bestimmung nach EBERLE und LERNER 116

6.8.2.1. Aufstellung der Eichkurve 117

6.8.3. Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ 120

6.8.4. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit $H_2[Sc(NO_3)_5]$ 124

6.9. Elektrophoretische Untersuchungen mit $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ 128

6.9.1. Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit 130

6.9.2. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen 133

Seite

7. BESTIMMUNG DER NITRAT-KOORDINATIONS-ZAHLEN AUS ELEKTROPHORETISCHEN MESSUNGEN 136

7.1. Beweglichkeitskurven der Lanthanoiden 136

7.2. Ermittlung der elektrophoretischen Beweglichkeitsänderung 138

7.3. Bestimmung der Nitrat-Ligandenzahl 140

7.4. Gegenüberstellung der photometrisch und elektrophoretisch bestimmten Ligandenzahlen 142

8. ELEKTROPHORETISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT YTTRIUM 143

8.1. Photometrische Yttrium-Bestimmung 144

8.1.1. Aufstellung der Eichkurve 144

8.2. Bestimmung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeit 147

8.3. Dünnschichtchromatographische Untersuchung 151

9. TABELLE ALLER ELEKTROPHORETISCHEN MESSWERTE 153

10. VERSUCHE, DIE SALPETERSAURE IM MIGRATIONSMEDIUM DURCH LITHIUMNITRAT ZU ERSETZEN 155

Seite

11. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION 157

12. ZUSAMMENFASSUNG 169

13. LITERATURVERZEICHNIS 175

1. EINLEITUNG

Seit jeher übte die Erscheinung der Elektrizität eine große Faszination auf den Menschen aus.
Der Bogen spannt sich von den Beobachtungen des Blitzes durch den Menschen der Frühzeit über die Versuche mit Bernstein im alten Hellas bis zu den Versuchen Voltas.
So lag es denn nahe, die Elektrizität in den Dienst der Chemie zu stellen.
Im Jahre 1886 beobachtete Sir Oliver LODGE die Wanderung des Farbstoffs Magdala-Rot unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in einem mit Agarose-Gel gefüllten Trennrohr [1].
PICTON und LINDER [2] beschrieben im Jahre 1892 in ihrem Referat "Solutions and Pseudo-solutions" das Verhalten von Arsensulfid-Gel unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes.
Jedoch, wie bei den meisten neuen Techniken, trat eine längere Ruheperiode ein, bis durch die Arbeiten von TISELIUS [3] im Jahre 1937 die Elektrophorese wachsendes Interesse fand.
Seit damals hat diese Methode vielfältigen Einzug in die Praxis des Chemikers gefunden.
Bemerkenswerterweise gehört heute die Elektrophorese zu den Standard-Methoden der Physiologischen- und Biochemie, während die Elektrophorese von anorganischen Ionen eine untergeordnete Rolle spielt.

Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten elektrophoretischer Methoden reicht heute von der Trennung und Identifizierung kleinster Mengen von Aminosäuren bis zur Trennung von anorganischen Ionen und Komplexen.
Die Elektrophorese erschließt ferner die Möglichkeit zur Bestimmung von Ladungen und Wanderungsgeschwindigkeiten und -richtungen geladener Teilchen und Komplexe.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene elektrophoretische Methoden zur Identifizierung von Lanthanoid-Nitrato-Komplexe angewendet.

2. PROBLEMSTELLUNG

Die Trennung der Lanthanoide, eines der ältesten und schwierigsten Probleme der analytischen Chemie, konnte in letzter Zeit durch Anwendung von dünnschicht-, niederdrucksäulen- und hochdruckflüssigkeitschromatographischen Methoden gelöst werden [4-7].
Die dünnschichtchromatographische Trennung der Lanthanoide gelang auf silanisierten Kieselgelplatten und mit Laufmitteln bestehend aus Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure konz. [6].
In dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Klärung des Trennmechanismus der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide mit dem Laufmittel Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure konz. gegeben werden. Insbesondere soll untersucht werden, ob sich bei der Trennung der Lanthanoide Nitrato-Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung ausbilden und dadurch die Trennung ermöglicht wird.
Um eine derartige Aussage machen zu können, wurden photometrische Methoden zur Bestimmung des Nitratgehalts in den Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung und elektrophoretische Methoden zur Bestimmung der Ladung und der Wanderungsgeschwindigkeiten der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe angewendet.

Durch Kombination von elektrophoretischen und dünnschichtchromatographischen Methoden sollen Aussagen über die Zusammensetzung der sich bildenden Nitrato-Komplexe gemacht werden.

3. VERWENDETE CHEMIKALIEN UND GERAETE

3.1. Dünnschicht-Elektrophorese

Die dünnschicht-elektrophoretischen Untersuchungen wurden auf beschichteten Fertigplatten der folgenden Firmen durchgeführt:

Tabelle 1: Verwendete Dünnschichtplatten

Bezeichnung	Hersteller
'Kieselgel 60'	Fa. Merck
'Kieselgel 60 silanisiert'	Fa. Merck
'Kieselgel MN'	Fa. Macherey u. Nagel
'Quanta Gram'	Fa. Whatman
selbst beschichtete Platten	Schichtmaterial: 'Kieselgel 60 silanisiert' für die Dünnschichtchromatographie der Fa. Merck

Alle verwendeten Platten hatten das Format 20 x 20 cm und, mit Ausnahme der selbst beschichteten Platten, eine Schichtdicke von d = 0,25 mm.
Die selbst beschichteten Platten hatten Schichtdicken von d = 0,25 und d = 0,5 mm.
Die Platten 'Kieselgel 60 silanisiert' wurden auch zu dünnschichtchromatographischen Untersuchungen verwendet.

3.2. Verwendete Lösungsmittel

Folgende Lösungsmittel und Chemikalien wurden sowohl in der Dünnschichtchromatographie als auch in der Dünnschicht-Elektrophorese als Laufmittel bzw. Migrationsmedium eingesetzt.

Tabelle 2: Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Verbindung	Formel	Hersteller	Reinheitsgrad
Di-iso-Propyl-ether	$(CH_3)_2$-CH-O-CH-$(CH_3)_2$	BAKER	p.A.
Tetrahydro-furan		BAKER	p.A.
Dioxan		BAKER	p.A.
Tri-n-Butyl-phosphat	(C_4H_9)-O (C_4H_9)-O-P = O (C_4H_9)-O	FLUKA	p.A.
Methanol	CH_3OH	MERCK	p.A.
Milchsäure	CH_3-CH(OH)-C(=O)-OH	MERCK	p.A.
Citronensäure	HO-C(CH_2-COOH)(CH_2-COOH)-COOH	MERCK	p.A.
Titriplex III (Ethylendinitrilotetraessigsäure Di-Na-Salz)	HOOC-H_2C-N(CH_2-COO-Na)-CH_2-CH_2-N(CH_2-COO-Na)-CH_2-COOH	MERCK	p.A.
Salpetersäure	HNO_3	BAKER	p.A.
Wasser	H_2O		tri-dest.
Lithiumnitrat	$LiNO_3$	BAKER	p.A.

3.3. Verbindungen der Seltenen Erden

Folgende Verbindungen der Seltenen Erden wurden verwendet:

Tabelle 3: Verbindungen der Seltenen Erden

Element	Verbindung	Hersteller	Reinheitsgrad
Lanthan	$La(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$	MERCK	p.A.
Cer	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$	MERCK	p.A.
Praseodym	Pr_6O_{11}	GOLDSCHMIDT	--
Neodym	Nd_2O_3	MERCK	LAB
Samarium	$Sm(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$	MERCK	LAB
Europium	Eu_2O_3	FLUKA	puriss.
Gadolinium	Gd_2O_3	MERCK	LAB
Terbium	TbOx (x=1,5-2)	MERCK	LAB
Dysprosium	Dy_2O_3	MERCK	LAB
Holmium	Ho_2O_3	MERCK	LAB
Erbium	Er_2O_3	FLUKA	puriss.
Thulium	Tm_2O_3	MERCK	LAB
Ytterbium	Yb_2O_3	MERCK	LAB
Lutetium	Lu_2O_3	FLUKA	puriss.
Scandium	Sc_2O_3	FLUKA	puriss.
Yttrium	Y_2O_3	GOLDSCHMIDT	--
$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$		MERCK	p.A.

Von den genannten Elementen wurden 0,01 M Lösungen der Nitrate hergestellt. Dies geschah dadurch, daß die entsprechenden Mengen der Nitrate bzw. der Oxide in wenig konzentrierter Salpetersäure gelöst, in einem Messkolben überführt und mit Methanol aufgefüllt wurden.
Das Volumenverhältnis von konz. Salpetersäure zu Methanol betrug etwa 1 : 1.

3.4. Chemische Indikatoren

Folgende Indikatoren wurden zur Detektion der Substanzzonen der Seltenen Erden in der Dünnschichtchromatographie und der Dünnschicht-Elektrophorese verwendet:

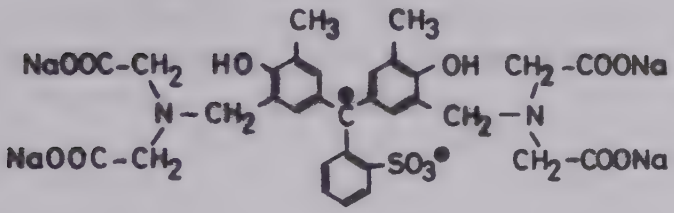
Element	Indikator	Lösung	Farbreaktion
SE (III)	Xylenolorange + NH_3 (g)	2% in Methanol	blau auf gelbem Untergrund
SE (III)	Neothorin + NH_3 (g)	1% in Wasser	blau auf rotem Untergrund

Folgende Indikatoren wurden zur quantitativen photometrischen Bestimmung der Lanthanoide und des Scandiums benutzt:

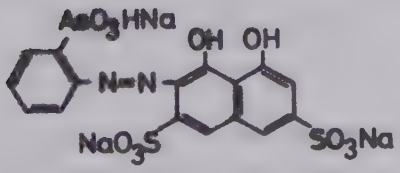
Lanthanoide	Neothorin	1% in Wasser
Scandium	Alizarin S	1,0 g/l Wasser
Yttrium	Arsenazo III	0,1% in Wasser

Die eingesetzten Indikatoren haben folgende Struktur:

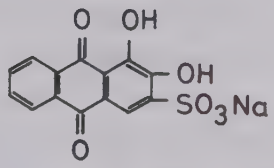
Xylenolorange: 3', 3''-Bis-[bis-(carboxymethyl)amino-methyl)kresolsulfonphthalein - Tetranatriumsalz



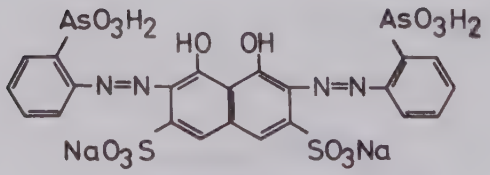
Neothorin: 3-(o-Arsonophenylazo)-4,5-dihydroxy-naphthalein-2,7-disulfonsäure - Trinatriumsalz



Alizarin S: 1,2-Dihydroxyanthrachinon-3-sulfonsäure - Natriumsalz



Arsenazo III: 2,7-Bis(2-arsonophenylazo)-,8-dihydroxy-naphthalindisulfonsäure-(3,6) - Dinatriumsalz



$C_{22}H_{16}O_{14}N_4S_2Na_2As_2$ Mol.-Gew.: 820,33

Dunkelrotes, kristallines Pulver

3.5. Reagentien für die Nitrat-Bestimmung

Für die photometrische Nitrat-Bestimmung nach E. HLUCHAN und J. MAYER [8] wurden folgende Reagentien benötigt:

Natriumsalicylat	10 g/l Wasser
Trichloressigsäure	240 g CCl_3COOH + 25 ml H_2O
Natronlauge	30 %ig

3.6. Geräte

Die Elektrophorese wurde mit folgenden kommerziellen Geräten ausgeführt:

Netzgerät:	DESAGA 500/500
	max. Spannung = 500 V
	max. Stromstärke = 500 mA
Kammer:	DESAGA 'DESAPHOR'
	mit Kühlblock 20 x 20 cm

Neben der 'Desaphor'-Kammer wurden noch verschiedene Eigenkonstruktionen verwendet, die in den entsprechenden Kapiteln beschrieben werden.

4. ELEKTROPHORESE

Als Elektrophorese bezeichnet man die Wanderung echt oder kolloid gelöster elektrisch geladener Teilchen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes.

Grundlage der elektrophoretischen Trennung ist die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen im elektrischen Feld.
Die Wanderungsgeschwindigkeit ist proportional der Feldstärke und der effektiven Ladung der Teilchen.

Wesentlichstes Moment für die Trennung verschiedener Stoffe ist nicht nur ihre Wanderungsgeschwindigkeit sondern ihre Wanderungsrichtung.
Diese hängt einerseits von Teilchenladung und elektrischer Feldstärke, andererseits von den der Bewegung entgegenwirkenden Reibungskräften, die durch den Querschnitt der Teilchen und die Viskosität des Mediums bestimmt sind, ab.

4.1. Grundlagen und Prinzipien

Die Bewegung eines Teilchens in einem elektrischen Feld ist proportional zur Ladung Q des Teilchens und zur Stärke des elektrischen Feldes E.
Sie ist umgekehrt proportional zur Reibung im Migrationsmedium, d.h., zur Größe des Teilchens (Teilchenradius r) und zur Viskosität μ des Mediums.

Wirkt auf geladene Teilchen, die sich in einem reibenden Medium, ein elektrisches Feld ein, so gilt, daß die Kraft des elektrischen Feldes mindestens gleich der Reibungskraft sein muß:

$$\underbrace{Q \cdot E}_{K} = F$$

Q = Ladung des Teilchens
E = elektr. Feldstärke
F = Reibungskraft
K = elektr. Kraft

Für die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit gilt:

$$v = \frac{K}{F}$$

Die elektrophoretische Beweglichkeit u eines Teilchens ist als dessen Geschwindigkeit beim Einheitswert von 1 V/cm der Feldstärke definiert.

$$u = \frac{\nu}{E} = \frac{x \cdot \varkappa \cdot q}{t \cdot I}$$

ν = elektroph. Wanderungsgeschwindigkeit

E = elektr. Feldstärke

x = Wanderungsstrecke

t = Wanderungszeit

$\varkappa$ = spez. Leitfähigkeit

q = Querschnitt d. Leiters

l = Länge des Leiters

I = Stromstärke

Diese einfach erscheinende Gleichung beinhaltet eine beträchtliche Anzahl schwer erfaßbarer Variablen.

Die elektrophoretische Beweglichkeit u besitzt keine große praktische Bedeutung.

In der Praxis bestimmt man vielmehr die effektive elektrophoretische Beweglichkeit u_{eff} experimentell unter Einhaltung reproduzierbarer Versuchsbedingungen.

Bei der Elektrophorese auf Trägermaterialien wird die Beweglichkeit von Teilchen über die bereits beschriebene Gesetzmäßigkeit hinaus noch von trägerspezifischen Faktoren beeinflußt:

Das wandernde Teilchen muß im Trägermaterial Hindernisse umwandern oder dem Verlauf eines Kanals folgen, d.h., statt des beobachteten Wanderungsweges l die längere Strecke l' zurücklegen.

Neben der durch den Kanaleffekt bewirkten Verringerung der elektrophoretischen Beweglichkeit treten noch weitere Effekte auf, die in den beiden folgenden Kapiteln beschrieben sind.

4.1.1. Der Sog-Effekt

Bei der Trägerelektrophorese kann es zu einer Kapillarströmung von den Elektrodenräumen zur Mitte des Trägers kommen, wenn das Verdunsten des Migrationsmediums infolge der durch den Stromfluß entstehenden Joule'schen Wärme nicht durch effektive Kühlung verhindert wird.

4.1.2. Chromatographie-Effekt

Bestehen zwischen Träger und zu trennenden Ionen adsorptive Wechselwirkungen, so tritt eine Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der adsorbierbaren Ionen ein.

Entsprechende Effekte treten auf, wenn dem Elektrolyten organische Lösungsmittel zugesetzt werden (Verteilungschromatographie) oder wenn der Träger einen Ionenaustauscher enthält (Ionenaustausch-Chromatographie).

Nachfolgend wird eine kurze Darstellung der verschiedenen Elektrophoresemethoden gegeben, die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kamen.

4.2. Elektrophorese auf Trägern

Experimentell und apparativ weniger aufwendig als die trägerfreie Elektrophorese ist die Träger-Elektrophorese. Durch die speziellen Wechselwirkungen der wandernden Teilchen mit dem Träger und die Möglichkeit, den Träger zu modifizieren, hat die Träger-Elektrophorese erheblich an Bedeutung gewonnen.

4.2.1. Papier-Elektrophorese

Die Papier-Elektrophorese wurde 1937 von P. KOENIG und D.v. KLOBUSIZKY entwickelt und zur Trennung von Schlangentoxinen der Schlangenspezies "Bothrops" angewendet [9,10]. Das Verfahren wurde jedoch erst 1948 von Th. WIELAND und G. HANGAARD wieder aufgegriffen und weiterentwickelt [11,12]. Die Elektrophorese auf Papier erfordert nur einen geringen apparativen Aufwand.
Ein mit dem Leitelektrolyten getränkter Papierstreifen wird waagerecht in einer Kammer zwischen zwei Elektrolytgefäßen aufgespannt. Das zu trennende Gemisch wird als schmaler Streifen in der Mitte, oder, wenn alle Komponenten

in eine Richtung wandern (entweder nur Anionen oder nur Kationen), an einem Ende des Streifens aufgetragen.

Das vergleichsweise geringe Auflösungsvermögen liegt in den kapillaren Eigenschaften des Papiers begründet, welche beispielsweise der Kompaktheit der Startzonen Grenzen setzt.
Eine breite Startzone macht jedoch zur Auftrennung lange Wanderungsstrecken und damit auch entsprechende Wanderungszeiten erforderlich.
Lange Wanderungszeiten fördern jedoch die Bandenverbreiterung durch Diffusion.
Für die Anwendung hoher Feldstärken ist Voraussetzung, daß die Elektrophorese auf oder zwischen gekühlten Platten ausgeführt wird.
Der Bandenverbreiterung durch Thermodiffusion ist die Bandenverbreiterung durch Streuung der Teilchen an Hindernissen (Kanalwirkung) überlagert.

4.2.2. Dünnschicht-Elektrophorese

Das Prinzip der Dünnschicht-Elektrophorese wurde im Jahre 1946 von CONSDEN entwickelt [13].
Er trennte auf 1,4 mm dicken Kieselgelplatten Aminosäuren und Peptide.

Die Elektrophorese auf Dünnschichtplatten mit Kieselgel, Kieselgur, Aluminiumoxid und Cellulosepulver als Träger bietet die gleichen Vorteile wie bei den entsprechenden chromatographischen Verfahren: scharfe Trennungen bei geringer Fleckgröße und relativ kurzer Laufzeit.
Die Dünnschicht-Elektrophorese bietet die Möglichkeit durch Kombination mit einer chromatographischen Trennung eine zweidimensionale Technik zu entwickeln.
Die Anwendung der Dünnschicht-Elektrophorese stößt jedoch häufig auf eine Schwierigkeit: die Abführung der durch den Stromfluß verursachten Joule'schen Wärme wird mit größeren Plattendimensionen und zunehmender Schichtdicke immer schwieriger.
Als Folge dieser Erscheinung tritt ein Sog-Effekt auf: in der Mitte der Dünnschichtplatte kommt es durch Verdampfen der Leitlösung zu Trocknungserscheinungen.

Es treten Kapillarströmungen von den Elektrodenräumen zur Plattenmitte auf, die zu einer Verfälschung des Wanderungsverhalten der Substanzzonen führen können.
Trotz dieser technischen Schwierigkeiten bietet die Dünnschicht-Elektrophorese einen nicht zu unterschätzenden Vorteil gegenüber anderen Träger-Methoden:
Die Dünnschicht mit der getrennten Substanz läßt sich in den meisten Fällen relativ leicht von der Trägerplatte ablösen und die Substanz aus dem Trägermaterial eluieren, wobei die aus der Dünnschichtchromatographie bekannten Geräte und Arbeitstechniken anwendbar sind.

4.2.3. Ablenkungselektrophorese

4.2.3.1. Kontinuierliche Verfahren

Apparate zur kontinuierlichen Ablenkungselektrophorese auf Papierbögen wurden in den Jahren 1950 und 1951 von GRASSMANN und DURRUM beschrieben [14,15].
Das Prinzip dieser Arbeitsweise besteht darin, daß man durch einen Papierbogen eine Elektrolytlösung senkrecht zu den Kraftlinien eines elektrischen Feldes strömen läßt und an einem in der Nähe der Zuflußkante gelegenen Dosierpunkt kontinuierlich das zu trennende Substanzgemisch zufließen läßt.
Das sägezahnähnlich zugeschnittene Ende des Papierbogens ermöglicht es auf einfachste Weise, den Elektrolytlösungsstrom fraktioniert aufzufangen.
Ungeladene Teilchen werden sich hierbei in Strömungsrichtung des flüssigen Mediums bewegen, während geladene Teilchen je nach ihrer elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit eine Ablenkung auf eine der beiden Elektroden erfahren.
Der Wanderungsweg bildet mit der Fließrichtung der Elektrolytlösung einen Winkel, der durch das Verhältnis von elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit V_e und Strömungsgeschwindigkeit des Transportmediums V_p bestimmt wird. Für den Ablenkungswinkel ergibt sich:

$$\tan \alpha = \frac{V_e}{V_p}$$

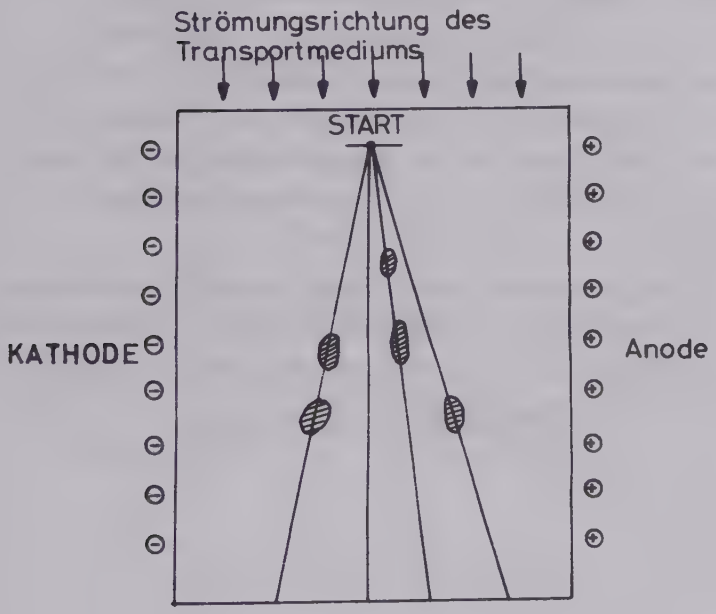
4.2.3.2. Diskontinuierliches Verfahren

Bei der diskontinuierlichen, absteigenden Dünnschicht-Ablenkungselektrophorese wird auf einen Startfleck am oberen Rand einer Dünnschichtplatte die zu trennende Substanz aufgetragen.
Das Transportmedium strömt von oben durch die Dünnschicht, während im 90°-Winkel zur Strömungsrichtung des Transportmediums ein elektrisches Feld anliegt.

Bei einmaliger Dosierung eines Startflecks werden sich die Komponenten auf Strahlen bewegen, deren Winkel zur Senkrechten durch den Quotienten aus elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit und der Strömungsgeschwindigkeit des Transportmediums gebildet wird.

Entlang dieser Strahlen ist jedoch eine weitere Aufspaltung in mehrere Flecken aufgrund des unterschiedlichen Verteilungsverhaltens möglich.

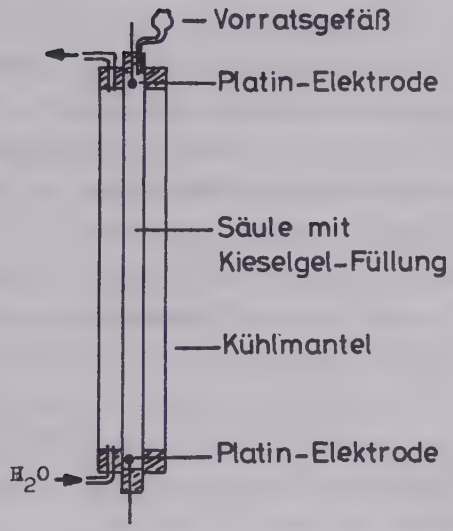
Abb. 1: Diskontinuierliche Ablenkungselektrophorese



4.2.4. Säulenelektrophorese

Elektrophorese läßt sich auch mit einer Säule betreiben. Der Uebergang von einer offenen Kammer zu einer geschlossenen Säule bringt gerade bei Verwendung von nichtwässrigen Migrationsmedien große Vorteile mit sich, da leichtflüchtige Leitlösungskomponenten eingesetzt werden können und die Kühlung wesentlich effektiver gestaltet werden kann, als bei der Dünnschicht-Elektrophorese.
In der vorliegenden Arbeit wurden säulenelektrophoretische Untersuchungen vorgenommen, die mit einer Säule ausgeführt wurden, die in Anlehnung an die von E. BLASIUS [16-18] entwickelte Apparatur gebaut wurde.

Abb. 2: Elektrophorese-Säule



5. BESTIMMUNG DER NITRATGEHALTE IN DEN SUBSTANZFLECKEN DER DUENNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG DER LANTHANOIDE

Um eine Aussage über die Nitratgehalte bzw. die Anzahl der NO_3^--Liganden in den auf der Dünnschichtplatte wandernden Lanthanoid-Nitrato-Komplexe machen zu können, wurde der Nitrat-Gehalt in den Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung untersucht.
Als Arbeitshypothese lag der Gedanke zugrunde, daß sich Lanthanoid-Komplexe mit unterschiedlicher Nitrat-Ligandenzahl bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide ausbilden und so die Trennung ermöglicht wird.
Der Nitratgehalt der gewanderten Lanthanoid-Komplexe wurde UV-spektrometrisch und nach dem photometrischen Verfahren von HLUCHAN und MAYER [8] bestimmt.

5.1. UV-spektrometrische Bestimmung

5.1.1. Aufstellung der Eichkurve

163,1 mg Kaliumnitrat wurden in einen 1000 ml Meßkolben eingewogen und mit tridestilliertem Wasser aufgefüllt. 1 ml dieser Stammlösung enthält 100 ug Nitrat-Ionen. Von dieser Stammlösung wurden aliquote Teile abpipettiert, in 50 ml Meßkolben überführt und die Meßkolben mit tridestilliertem Wasser aufgefüllt.

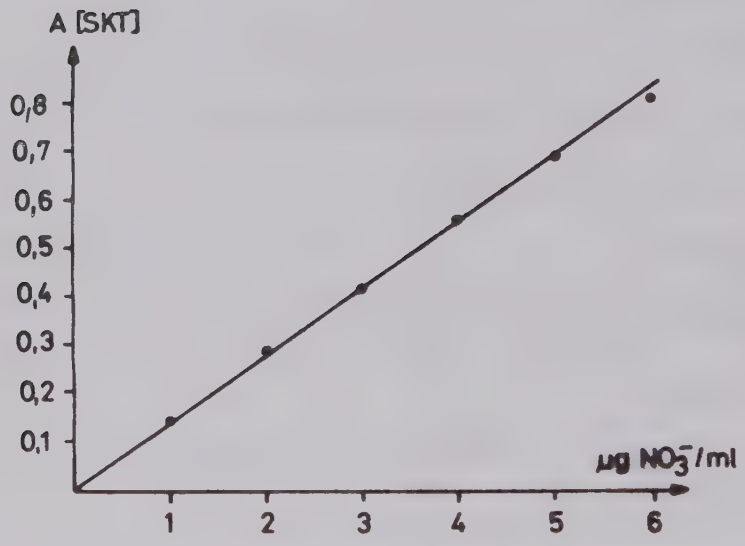
Die verwendeten Eichlösungen enthielten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 µg NO_3^-/ml Lösung.
Von jedem Eichwert wurden zehn Lösungen angesetzt. Der Nitrat-Gehalt wurde spektrometrisch bei einer Wellenlänge von λ = 204 nm mit einem UV/VIS-Spektrometer von Perkin-Elmer Typ 402 gegen tridestilliertes Wasser gemessen.
Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen Werte:

Tabelle 4: Eichwerte der UV-spektrometrischen Nitrat-Bestimmung

Nitrat-Gehalt [µg/ml]	1	2	3	4	5	6
Absorption [Skt]	0,144	0,285	0,408	0,554	0,673	0,795
rel. St.abw. [%]	2,8	1,9	1,4	1,1	0,7	0,9
Schichtdicke [cm]	1	1	1	1	1	1

Die folgende Abbildung 3 zeigt die aus den genannten Messwerten aufgestellte Eichkurve:

Abb. 3: Eichkurve der UV-spektrometrischen Nitrat-Bestimmung



5.1.2. Bestimmung der Wiederfindungsrate

Zur exakten Bestimmung des Nitrat-Gehalts der Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide ist es notwendig, die Substanzflecken mit der Kieselgelschicht von der Platte zu nehmen und den Nitrat-Gehalt zu bestimmen.
Es stellt sich daher die Frage, wieviel von einer auf eine Dünnschichtplatte aufgetragenen Nitrat-Menge wieder eluierbar ist und wieviel von dieser Menge irreversibel am Kieselgel gebunden wird.

Im folgenden Versuch sollte die Wiederfindungsrate des Verfahrens bestimmt werden.
Zu diesem Zweck wurden zehn Proben des Elements Samarium auf eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60 silanisiert' aufgetragen.
Jede der Auftragungen enthielt 270 ug Samariumnitrat, entsprechend 149,3 µg Nitrat-Ionen.

Die Substanzflecken und entsprechende Vergleichsflecken wurden mit einem Korkbohrer Ø = 16 mm aus der Kieselgelschicht gestanzt und die Schichtflecken mit einem Skalpell gelöst, in ein 50 ml Becherglas überführt, mit 10 ml tridestilliertem Wasser überschichtet und mit einem Teflon-Rührkern unter gelindem Erwärmen (ca. 40- 50°C) zerrührt.

Dieses Zerrühren des Schichtfleckens muß mit äußerster Sorgfalt geschehen, keinesfalls dürfen größere Stücke der Kieselgel-Schicht erhalten bleiben.

Das zerkleinerte Kieselgel wird mit einem Präzisions-Mikrofiltergerät (Sartorius-Membranfilter, Porengröße 0,8 um) abgesaugt, das Filtrat in einem 50 ml Meßkolben aufgefangen.
Nach zehnmaligem Waschen des Niederschlags mit tridestilliertem Wasser wird der Meßkolben aufgefüllt und der Nitrat-Gehalt des Filtrats durch UV-spektrometrische Messung bei einer Wellenlänge von λ = 204 nm bestimmt.

Die Schichtdicke beträgt d = 1 cm.
Folgende Werte wurden gemessen:

Tabelle 5: Bestimmung der Wiederfindungsrate

Nitrat-Gehalt [ug/50 ml]	Absorption [Skt]				$\bar{A}$	rel. St.abw. [%]
149,3	0,41	0,39	0,40	0,41	0,398	3,7
	0,40	0,38	0,37	0,42		
	0,38	0,40				

Aus obigem Absorptionswert ergibt sich unter Zuhilfenahme der Eichkurve (Abb. 3) ein Nitrat-Gehalt von 2,88 ug Nitrat/ml, entsprechend 144 ug/50 ml.

Für die Wiederfindungsrate ergibt sich daraus ein Wert von:

$$W_{Sm} = \frac{2,88 \cdot 100 \cdot 50}{149,3} = 96,5\ \%$$

Aehnliche Werte wurden bei Verwendung von Lanthan-, Cer- und Praseodymnitrat gefunden:

$$W_{Ce} = 95,4\ \%$$

$$W_{La} = 94,8\ \%$$

$$W_{Pr} = 94,3\ \%$$

Die Wiederfindungsraten zeigen, daß von den aufgetragenen Nitratmengen etwa 95% wiedergefunden werden.

5.1.3. Bestimmung des Nitrat-Gehalts in gewanderten Substanz-Flecken

Im nachfolgend beschriebenen Versuch wurde der Gehalt eines Substanzflecks der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide auf dessen Gehalt an Lanthanoid- und Nitrat-Ionen untersucht.

5.1.3.1. Bestimmung der Nitrat-Ligandenzahl

Auf eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60 silanisiert' wurden auf vorher markierte Startpositionen definierte Mengen einer Lanthanoid-Nitrat-Lösung aufgetragen, die Startflecken getrocknet und die Dünnschichtplatte im Laufmittel Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure konz. im Verhältnis 100 : 70 : 7 ml entwickelt.

Die Substanzzonen wurden nach dem Trocknen der Dünnschichtplatte mit Xylenolorange und Ammoniak detektiert. Mit einem Korkbohrer des Durchmessers d = 16 mm wurden die Substanzflecken und entsprechende Vergleichsflecken aus der Dünnschicht gestanzt und der Gehalt an Nitrat- und Lanthanoid-Ionen bestimmt.
Der Nitratgehalt wurde nach dem bereits beschriebenen UV-spektrometrischen Verfahren bestimmt, der Gehalt an Lanthanoid photometrisch mit Neothorin nach dem Verfahren von FRITZ et al. [19].

Die Messwerte aus beiden Bestimmungen ermöglichen die Berechnung des molaren Verhältnisses von La^{3+} : NO_3^-, die in den gewanderten Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide vorliegen.

Die Messungen wurden mit den Elementen Lanthan, Europium, Erbium und Lutetium durchgeführt.

Die folgende Tabelle enthält die Nitrat- und Lanthanoid-Gehalte der Substanzzonen.
Die Messwerte sind Mittelwerte aus jeweils 30 Einzelmessungen.

Tabelle 6: Nitrat- und Lanthanoid-Gehalte in den Substanzflecken

Element	La	Eu	Er	Lu
$\bar{A}_{NO_3^-}$ [Skt.]	0,180	0,143	0,098	0,087
s [%]	6,8	7,2	7,8	9,1
$C_{NO_3^-}$ [ug/50 ml]	65	50	33,5	29
$\bar{E}_{Ln^{3+}}$	0,056	0,070	0,076	0,079
s [%]	4,0	2,6	3,3	2,3
C_{Ln}[ug/50 ml]	21	23,5	27	29,5

Bildet man aus den Messwerten die molaren Verhältnisse zwischen Lanthanoid- und Nitrat-Ionen, so ergeben sich folgende Werte:

$$La^{3+} : NO_3^- = 1 : 6,9$$

$$Eu^{3+} : NO_3^- = 1 : 5,2$$

$$Er^{3+} : NO_3^- = 1 : 3,3$$

$$Lu^{3+} : NO_3^- = 1 : 2,8$$

Die Meßreihe zeigt den deutlichen Abfall der Nitratkoordinationszahlen von Lanthan nach Lutetium.

Beachtenswert sind ferner die hohen relativen Standardabweichungen der UV-spektrometrischen Nitratbestimmung.

Diese hohen Standardabweichungen verlangen nach einer kritischen Betrachtung der Ergebnisse der UV-spektrometrischen Nitrat-Bestimmung.
Folgende Störungen konnten ermittelt werden:

Die Bestimmung wird durch eine Anzahl von Verbindungen gestört. Insbesondere Methanol führt zu einer starken Absorption und somit zu einer Vortäuschung von Nitrat-Gehalten.

Tetrahydrofuran und Diisopropylether stören in geringen Mengen (< 1%) die Nitratbestimmung nicht, bei höheren Gehalten tritt jedoch eine deutliche Absorption im Bereich von λ = 190 - 205 nm ein.

Aus den vorgenannten Gründen ist es erforderlich, die UV-spektrometrisch ermittelten Nitrat-Gehalte durch Werte aus einem anderen Messverfahren zu ergänzen bzw. zu bestätigen.
Ein solches Verfahren ist die photometrische Nitrat-Bestimmung nach E. HLUCHAN und J. MAYER [8].

5.2. Bestimmung des Nitrat-Gehalts in den Substanzzonen nach dem Verfahren von HLUCHAN und MAYER

Um die aus UV-spektrometrischen Messungen gewonnenen Werte zu kontrollieren, wurde der Nitrat-Gehalt in den Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide nach dem oben genannten Verfahren bestimmt. Als Laufmittel für die dünnschichtchromatographische Trennung diente eine Mischung aus

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 7 ml Salpetersäure konz.

5.2.1. Erstellung der Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurde eine Nitrat-Stammlösung verwendet, die 137 mg Natriumnitrat/Liter (d.h., 100 µg Nitrat-Ionen/ml) enthielt.
Durch weitere Verdünnung dieser Stammlösung wurde eine Lösung hergestellt, die 10 µg/ml Nitrat-Ionen enthielt.

Die Nitrat-Bestimmung wurde nach der Methode von HLUCHAN und MAYER durchgeführt [8].
Bei der Methode handelt es sich um eine photometrische Bestimmung der Nitrat-Ionen durch Messung der mit Natriumsalicylat und Trichloressigsäure erhaltenen gelben Farbe des p-Nitrosalicylats.

Zur Erstellung der Eichkurve wurden folgende Nitrat-Konzentrationen vermessen:

0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 und 1,0 µg NO_3^-/ml

Es wurden jeweils 30 Messungen pro Konzentrationswert durchgeführt.

Die folgende Tabelle enthält die ermittelten Messwerte:

Tabelle 7: Meßwerte für die Eichkurve

C	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	µg NO_3^-/ml
C	5	10	20	30	40	50	µg NO_3^-/ml
$\Delta\bar{E}$	0,017	0,033	0,059	0,090	0,121	0,152	
s %	6,8	5,4	3,6	2,2	1,5	1,3	

Die Extinktionen wurden mit einem Carl Zeiss ELKO II Photometer gemessen. Das Photometer war mit einer Hg-Lampe und einem Filter Hg 405 ausgerüstet.
Die Küvette hatte eine Schichtdicke von d = 1,004 cm.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden die Extinktionen von dreißig Blindwerten gemessen [20].
Für die Nachweisgrenze ergibt sich folgender Wert:

$$\underline{E} = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B + \bar{E}_B$$

$$\underline{E} = 4{,}2426 \cdot 1{,}88 \cdot 10^{-4} + 0{,}0143$$

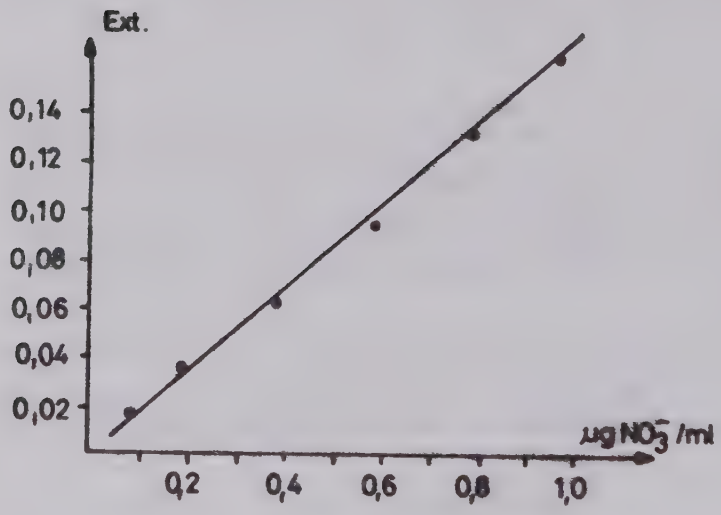
$$\underline{E} = 0{,}015$$

Daraus ergibt sich eine Grenzkonzentration von

$$\underline{c} = 0{,}09 \text{ µg } NO_3^-/\text{ml}$$

Die folgende Abbildung zeigt die Eichkurve für die Nitrat-Bestimmung.

Abb. 4: Eichkurve der Nitrat-Bestimmung



5.2.2. Bestimmung des Nitratgehalts in den Substanzflecken

Zur Bestimmung des Nitratgehalts der Substanzflecken auf der Dünnschichtplatte wurde die Kieselgel-Schicht nach dem gleichen Verfahren abgelöst und behandelt, wie unter Kapitel 5.1.3. beschrieben.
Der Nitrat-Gehalt der Substanzflecken wurde von den Elementen Lanthan bis Lutetium bestimmt.
Von jedem der Elemente wurden dreißig Auftragungen vorgenommen und der Nitratgehalt in den gewanderten Substanzflecken bestimmt.

Folgende Nitrat-Gehalte wurden gemessen:

Tabelle 8: Nitrat-Gehalte in den Substanzflecken

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Element
41,4	35,8	35,4	36,1	-	32,1	31,5	31,1	26,3	24,5	20,5	19,9	18,2	17,8	17,5	µg NO_3^-
2,9	2,7	2,6	2,5	-	2,2	2,8	2,5	3,0	3,9	4,4	4,1	3,9	4,3	5,4	s %

Aus obiger Tabelle ist eine starke Abnahme der Nitrat-Gehalte in den Substanzflecken der schwereren Lanthanoide zu erkennen.

Der Gehalt an Lanthanoiden betrug 10^{-7} Mol pro Element und Auftragung auf die Dünnschichtplatte.

5.2.3. Bestimmung der Nitrat-Koordinationszahlen

Aus den gemessenen Nitrat-Gehalten in den Substanzflecken und den bekannten Gehalten an Lanthanoiden läßt sich das molare Verhältnis von Lanthanoid- zu Nitrat-Ionen, das im Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung vorliegt, bestimmen.

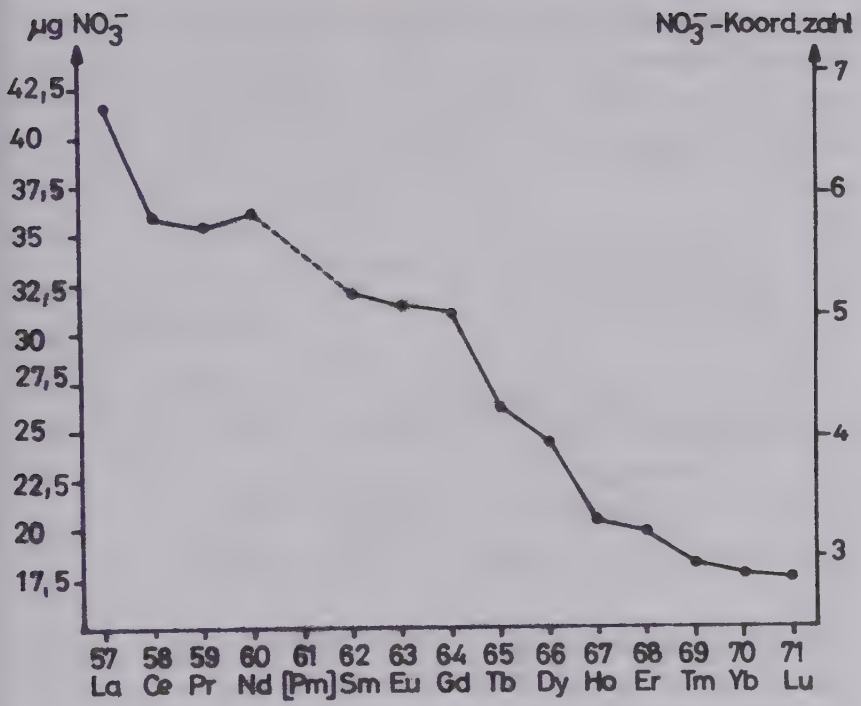
Die folgende Tabelle gibt die molaren Verhältnisse von Lanthanoid- und Nitrat-Ionen wieder:

Tabelle 9: Molare Verhältnisse zwischen Lanthanoid- und Nitrat-Ionen

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$c_{Ln^{3+}}$ [Mol]	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$c_{NO_3^-}$ [Mol]	6,7	5,8	5,7	5,8	-	5,2	5,1	5,0	4,2	3,9	3,3	3,2	2,9	2,9	2,8

In der folgenden graphischen Darstellung ist der stufenförmig verlaufende Rückgang der Nitrat-Gehalte in den gewanderten Lanthanoid-Komplexen besonders deutlich zu erkennen.

Abb. 5: Nitrat-Koordinationszahlen



Die Abbildung zeigt den abfallenden Verlauf der Koordinationszahlen von Lanthan nach Lutetium.
Mit fallendem Ionenradius nimmt also die Tendenz zur Bildung von anionischen Nitratkomplexen stark ab.

Die Koordinationszahlen der Elemente Thulium, Ytterbium und Lutetium liegen zwar schon unter dem Zahlenwert für eine neutrale Verbindung, dies muß jedoch in der Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode begründet sein, da durch elektrophoretische Messungen nachgewiesen wurde, daß sich die Komplexe dieser Elemente elektrisch neutral verhalten.

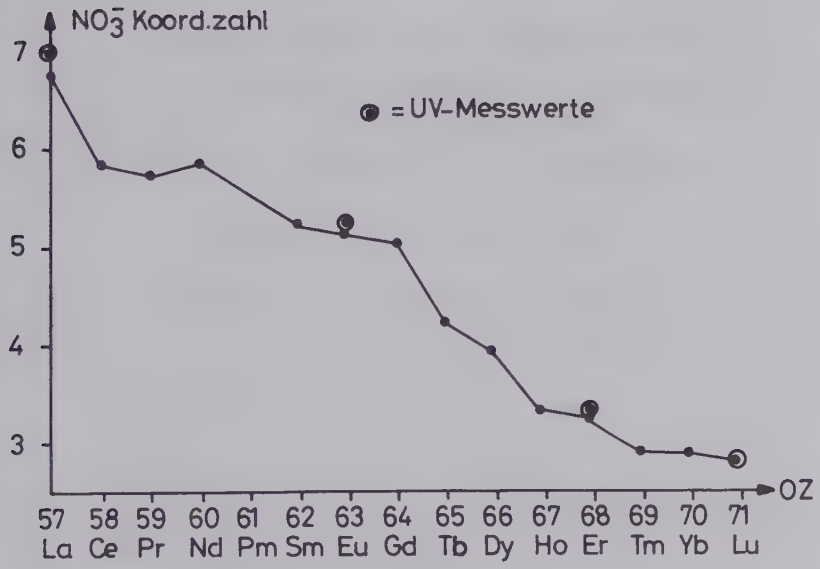
5.2.4. Gegenüberstellung der ermittelten Nitrat-Ligandenzahl

Die Nitratgehalte in den Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide wurden UV-spektrometrisch und photometrisch bestimmt.
Die Gehalte an Lanthanoiden wurden photometrisch bestimmt oder waren durch Vorgabe von definierten Mengen bekannt.
Dadurch war es möglich, die in den Substanzflecken vorliegenden molaren Verhältnisse von Lanthanoid- zu Nitrat-Ionen zu bestimmen.
Die Meßwerte ergaben einen schrittweisen Rückgang der Nitratgehalte von Lanthan nach Lutetium. Während Lanthan und die leichteren Lanthanoide die Tendenz besitzen, anionische Nitrato-Komplexe auszubilden, nimmt diese Tendenz bei den schwereren Lanthanoiden stark ab

und ist bei den Elementen Thulium, Ytterbium und Lutetium nicht mehr vorhanden.

Abbildung 6 zeigt die aus UV-spektrometrischen und photometrischen Messungen ermittelten Nitrat-Koordinationszahlen.

Abb. 6: Nitrat-Koordinationszahlen



Die aus UV-spektrometrischen und photometrischen Messungen erhaltenen Koordinationszahlen zeigen unter Beachtung der hohen Standardabweichungen der UV-spektrometrischen Messungen eine befriedigende Uebereinstimmung.

Da jedoch die verlustfreie Probennahme von der Dünnschichtplatte und die Weiterverarbeitung des von der Platte gewonnenen Probenmaterials mit großen technischen Schwierigkeiten behaftet ist, einer ausgefeilten Arbeitstechnik und entsprechender Erfahrung bedarf, sind die bisher erhaltenen Werte kritisch zu bewerten.

Es ist daher wünschenswert, die Nitrat-Koordinationszahlen mit Hilfe eines Verfahrens zu überprüfen und eventuell zu bestätigen, das keiner so technisch schwierigen Probennahme und Weiterverarbeitung bedarf, wie die vorher angewendeten Verfahren.

Als ein solches Verfahren bietet sich die Elektrophorese an.
Komplexbildungen in Lösungen zeigen sich oft durch erhebliche Aenderungen der elektrophoretischen Beweglichkeiten an. Die Aenderungen sind besonders groß, wenn ionische Liganden beteiligt sind, weil dann außer Masse- auch Ladungsänderungen eintreten.

Postulliert man für die Lanthanoide die Ausbildung der folgenden Nitrato-Komplexe:

$$Ln(NO_3)_3 + NO_3^- \rightleftharpoons [Ln(NO_3)_4]^- \quad u_0, u_1$$

$$[Ln(NO_3)_4]^- + NO_3^- \rightleftharpoons [Ln(NO_3)_5]^{2-} \quad u_2$$

$$[Ln(NO_3)_5]^{2-} + NO_3^- \rightleftharpoons [Ln(NO_3)_6]^{3-} \quad u_3$$

$$[Ln(NO_3)_6]^{3-} + NO_3^- \rightleftharpoons [Ln(NO_3)_7]^{4-} \quad u_4$$

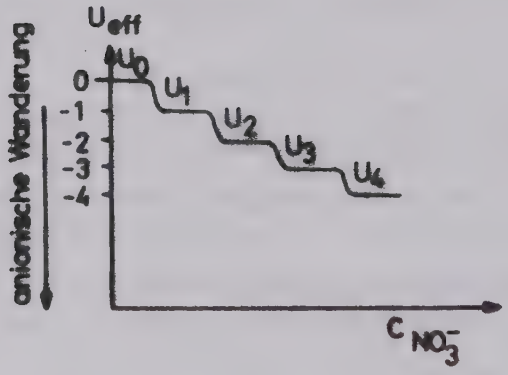
und sei die elektrophoretische Beweglichkeit der Teilchen $Ln(NO_3)_3$ bis $[Ln(NO_3)_7]^{4-}$ u_0, u_1 bis u_4, so gilt für die elektrophoretische Beweglichkeit dieser Spezies:

$$u_0 < u_1 < u_2 < u_3 < u_4$$

Dies bedeutet, daß sich bei einer Aenderung der Ligandenzahl eine sprunghafte Aenderung der elektrophoretischen Beweglichkeiten ergibt.

Erfolgt die Komplexbildung stufenweise, so müssen sich Beweglichkeitsänderungen in gleichmäßigen Sprüngen ergeben, wie sie in der folgenden Beweglichkeitskurve schematisch dargestellt sind:

Abb. 7: Beweglichkeitskurve



Der Einfluß des Zentralkations Ln^{3+} auf die Größe der elektrophoretischen Beweglichkeit des Nitrato-Komplexes darf als gering angesehen werden, da alle Lanthanoid-Kationen nahezu die gleiche elektrophoretische Beweglichkeit besitzen [55].

Der Effekt, den Ionengröße und Ionenmasse auf die Größe der elektrophoretischen Beweglichkeit ausüben, darf innerhalb von Ionengruppen, die chemische und physikalische Aehnlichkeit aufweisen, als gering angesehen werden.

Die Aenderungen der elektrophoretischen Beweglichkeiten werden in diesen Fällen im wesentlichen durch Aenderungen der elektrischen Ladung bestimmt.
Aus der Anzahl der Stufen in der Beweglichkeitskurve läßt sich daher die Anzahl der Ladungsänderungen und somit die Aenderung in der Nitrat-Ligandenzahl der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe ermitteln.
Weiterhin ist es möglich, anhand der 'Stufenhöhe' die Aenderung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeit Δu anzugeben, die durch Zu- oder Abgang eines NO_3^--Liganden an den Nitratokomplex hervorgerufen wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Beweglichkeitsänderung, die durch Zu- oder Abgang einer Ladung hervorgerufen wird, durch Anwendung von zwei Eichsubstanzen kontrolliert.
Bei diesen Eichsubstanzen handelt es sich um die Pentanitratoscandiumsäure $H_2[Sc(NO_3)_5]$ und um das Diammoniumhexanitratocerat $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$.

Sowohl das Pentanitratoscandat-Anion als auch das Hexanitratocerat-Anion tragen zwei negative Ladungen und sollten sich somit als Eichsubstanzen für die elektrophoretischen Messungen eignen.

6. UNTERSUCHUNGEN ZUM ELEKTROPHORETISCHEN VERHALTEN DER LANTHANOIDE

Untersuchungen zum elektrophoretischen Verhalten der Lanthanoide werden mit verschiedenen elektrophoretischen Methoden durchgeführt.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, einen Beitrag zur Aufklärung der Struktur von Lanthanoid-Nitrato-Komplexen durch Anwendung elektrophoretischer Methoden zu gewinnen. Insbesondere soll die Ladung und die Anzahl der koordinierten Nitrat-Liganden der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe bestimmt werden.

Dies stellt eine völlig andere Problemstellung dar, als beispielsweise in der Biochemie, wo elektrophoretische Verfahren vornehmlich als reine Trennmethoden zur Auftrennung und Identifizierung von Aminosäuren angewendet werden.

Eine weitere Aenderung gegenüber bekannten elektrophoretischen Arbeitsmethoden ist in der Verwendung organischer Migrationsmedien zu sehen. Diese wurden bisher nur in äußerst geringem Umfang bei säulenelektrophoretischen Untersuchungen verwendet [16].

Zur Lösung der beschriebenen Problemstellung erscheint die Verwendung von organischen Leitlösungsgemischen als unabdingbar, da nur so die Vergleichbarkeit von dünnschichtchromatographischen und elektrophoretischen Ergebnissen gegeben ist.

6.1. Dünnschicht - Elektrophoretische Untersuchungen

In den zurückliegenden Jahren haben einige Autoren über Trennungen von Lanthanoiden mit Hilfe der Papierelektrophorese berichtet.

Die elektrophoretische Trennung der Lanthanoide gelang am besten, wenn diese in Form geeigneter Komplexe vorlagen. Dabei wurden als chelatbildende Grundelektrolyte Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, α-Hydroxyisobuttersäure und Citronensäure verwendet.
Ebenfalls erwiesen sich die Aminopolycarbonsäuren des Komplexon-Typs, vor allem wässrige Lösungen von EDTA, als geeignete Migrationsmedien.
Die meisten elektrophoretischen Trennungen von Lanthanoid-Ionengemischen beruhen auf der Migration der Ionen in einem chelatbildenden Medium, so daß es sich eigentlich um eine Elektromigration der zugehörigen Metallchelate handelt. Die freien Kationen weisen nämlich nur ungenügende Unterschiede in ihren Wanderungsgeschwindigkeiten

auf [36]. Die Bedingung für eine effektive Trennung ist bei entsprechenden Metallchelaten meist mit Hinsicht auf deren Ladungsunterschiede gegeben.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Versuche war es, das elektrophoretische Verhalten der Lanthanoide zu untersuchen. Dabei wurde der Versuch unternommen, die von anderen Autoren bei der Papierelektrophorese gewonnenen Erkenntnisse auf die Dünnschichtelektrophorese zu übertragen und die Ergebnisse aus beiden Methoden vergleichend gegenüberzustellen.

6.1.1. Plattenmaterial

Es wurden Dünnschichtplatten verschiedener Hersteller auf deren dünnschichtelektrophoretische Verwendbarkeit hin überprüft.
Die Dünnschichtplatten 'Kieselgel 60' der Fa. Merck, die Platten 'Kieselgel MN' der Fa. Macherey und Nagel und die Platten 'Quanta-Gram' der Fa. Whatman erwiesen sich als brauchbar.
Die von JUNG und SPECKER bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden benutzten Platten 'Kieselgel 60 silanisiert' [22] wurden ebenfalls untersucht.

Die silanisierten Platten erwiesen sich jedoch als unbrauchbar, da die Kieselgel-Schicht unter dem Einfluß des wässrigen Migrationsmediums aufquillt und sich von der tragenden Glasplatte löst.

6.1.2. Vorbereitung der Dünnschichtplatten

Um die Dünnschicht mit dem Migrationsmedium für die Elektrophorese anzufeuchten, wurden verschiedene Methoden angewendet:

a) die Dünnschicht wurde mit der Elektrolytlösung besprüht;
b) die Dünnschichtplatte wurde durch Einsaugen der Elektrolytlösung angefeuchtet.

Die letzte Methode erwies sich als die brauchbarere, wenn auch zeitaufwendigere Methode.
Bei Anwendung der ersten Methode war ein ungleichmäßiges Besprühen kaum zu vermeiden, was die Entstehung von Konzentrationsgradienten zur Folge hatte.

6.1.3. Auftragen der Probelösung

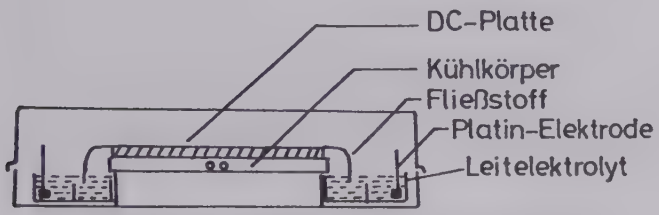
Auf die mit Elektrolytlösung angefeuchtete Dünnschichtplatte wurden auf vorher markierten Startpositionen ein oder zwei Mikroliter einer 0,001 molaren Lösung der Lanthanoiden aufgebracht.
Obwohl die Probelösung auf die feuchte Plattenoberfläche mit Hilfe einer Mikroliter-Spritze aufgegeben wurde, breitete sich die Probesubstanz nur zu einem Startflecken von etwa 4 mm Durchmesser aus.

6.1.4. Elektrophoreseapparatur

Die Elektrophorese wurde in der 'DESAPHOR'-Kammer der Fa. DESAGA durchgeführt.
Die Kammer ist aus Polyvinylchlorid gefertigt und ist mit einem elektrisch nicht leitenden Kühlblock ausgestattet. Der elektrische Kontakt zwischen Dünnschichtplatte und Elektrodenräumen wird durch mit Elektrolytlösung getränkten Fließstoffbahnen hergestellt.

Als Spannungsversorgung diente ein DESAGA Netzgerät 500/500, welches bei einer stufenlos regelbaren Ausgangsspannung von 500 V - einen Strom bis zu 500 mA leisten konnte.

Abb. 8: DESAPHOR-Elektrophoresekammer



6.1.5. Durchführung der Elektrophorese

Nachdem die Dünnschichtplatte durch Einsaugen der Elektrolytlösung und Auftragen der Probelösung vorbereitet war, wurde sie mit der unbeschichteten Seite auf den Kühlblock der Elektrophoresekammer gelegt.
In die Elektrolytwannen wurde die entsprechende Lösung eingefüllt und der elektrische Kontakt zwischen Dünnschichtplatte und Elektrolytlösung durch Auflegen von elektrolytgetränkten Fließstoffbahnen geschlossen.
In die Elektrodenräume wurden die Platin-Elektroden eingelegt und die Spannung eingeschaltet.

6.1.6. Behandlung der Dünnschichtplatte nach der Elektrophorese

Nach dem Abschalten der Spannung wurden die Fließstoffbahnen entfernt, die Dünnschichtplatte aus der Elektrophoresekammer genommen und mit einem Warmluftgebläse getrocknet.
Zur Detektion der Substanzzonen wurden die Dünnschichtplatten mit 0,2%iger, methanolischer Xylenolorange-Lösung besprüht und unmittelbar danach mit Ammoniak bedampft.
Die Lanthanoid-Flecken erscheinen als blaue Substanzzonen auf gelbem Untergrund.

6.2. Dünnschicht - Elektrophorese mit wässrigen Migrationsmedien

6.2.1. Milchsäure

SATO et al. beschreiben in ihrer Publikation die papierelektrophoretische Trennung einiger Lanthanoide mit Milchsäure als Migrationsmedium und Filterkarton als Träger [23].
In nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde der Filterkarton als Träger durch eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60' der Fa. Merck ersetzt.

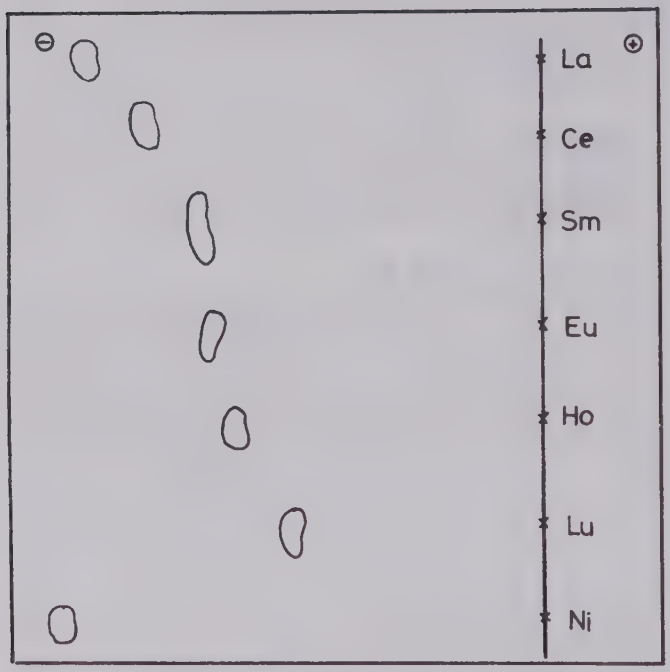
Auf vorbezeichneten Startpositionen wurde jeweils 1 µl einer 0,001 molaren Lösung der Nitrate der Elemente La, Ce, Sm, Eu, Ho, Lu und Ni aufgetragen.

Nickel diente als Referenzsubstanz zur Angabe der relativen elektrophoretischen Beweglichkeit.
Die äußeren Bedingungen waren:

Spannung:	500 V -
Stromstärke:	32 mA
Temperatur:	15°C
Dauer:	60 Min.
Elektrolyt:	0,75 molare Milchsäure

Die folgende Abbildung zeigt das beobachtete Wanderungsverhalten.

Abb. 9: Dünnschicht-Elektrophoretisches Verhalten der Lanthanoide mit 0,75 molarer Milchsäure



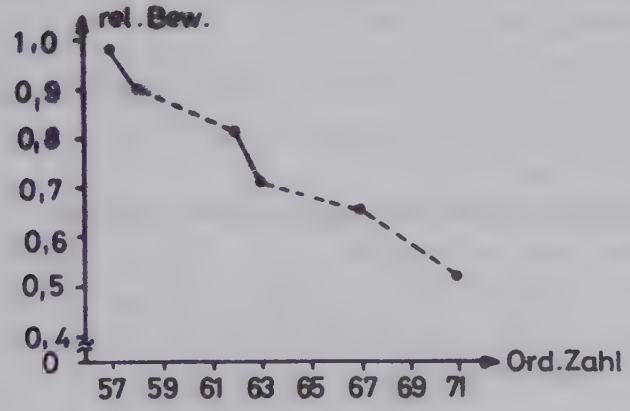
Bei allen aufgetragenen Elementen wurde eine kathodische Wanderung beobachtet.
Folgende relative Beweglichkeiten (Ni^{2+} = 1) wurden gefunden:

Tabelle 10: Relative elektrophoretische Beweglichkeiten

Element	La	Ce	Sm	Eu	Ho	Lu	Ni
rel. Beweglichk.	0,99	0,90	0,82	0,72	0,65	0,52	1,00

Im folgenden Diagramm wurden die relativen Beweglichkeiten der Lanthanoide gegen die Ordnungszahlen der Elemente im Periodensystem aufgetragen.

Abb. 10: Relative Beweglichkeiten



Ein Vergleich der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Werte mit denen aus der Veröffentlichung von SATO et al. [23] zeigen eine Uebereinstimmung im Wanderungssinn der Lanthanoid-Komplexe. In beiden Fällen tritt eine kathodische Wanderung ein.
Die Verwendung einer Kieselgel-Schicht als Trägermaterial anstelle des Filterkartons bewirkt eine wesentliche Verbesserung der Fleckform und eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit.

6.2.2. Citronensäure

M. LEDERER berichtet in seiner Veröffentlichung über die papierelektrophoretische Trennung einiger Lanthanoide mit Citronensäure als Elektrolyt [24].
In dieser Arbeit wurde versucht, die Erfahrungen LEDERERS auf eine dünnschichtelektrophoretische Trennung der Lanthanoide zu übertragen.

Als Elektrolytlösung wurde eine 0,1 molare wässrige Citronensäure-Lösung verwendet, deren pH-Wert bei pH = 2,5 lag.
Als Trägerplatte eignete sich die Dünnschichtplatte 'Quanta Gram' der Fa. Whatman.
Auf vorbezeichneten Startpositionen wurde jeweils 2 µl einer 0,001 molaren Lösung der Nitrate der Elemente La, Pr, Sm, Eu, Ho, Lu und Nickel aufgetragen.

Die äußeren Bedingungen waren:

Spannung:	500 V -
Stromstärke:	40 mA
Temperatur:	15°C
Dauer:	300 Min.
Elektrolyt:	0,1 molare Citronensäure

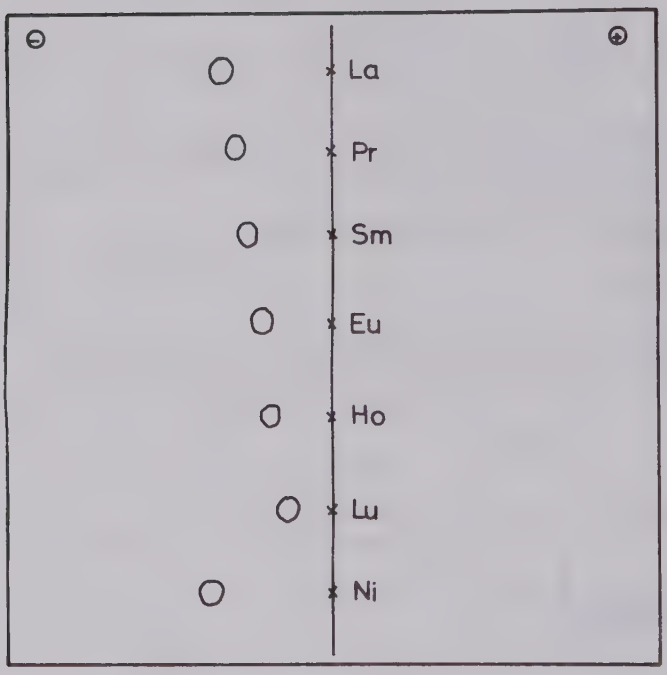
Bei allen aufgetragenen Lanthanoiden wurde eine kathodische Wanderung beobachtet.
Folgende relative Beweglichkeiten (Ni^{2+} = 1) wurden gefunden:

Tabelle 11: Relative Beweglichkeiten der Lanthanoide bei Verwendung von Citronensäure als Elektrolyt

Element	La	Pr	Sm	Eu	Ho	Lu	Ni
rel. elektroph. Beweglichk.	0,91	0,86	0,74	0,63	0,54	0,40	1,00

Die folgende Abbildung zeigt das beobachtete Wanderungsverhalten.

Abb. 11: Elektrophoretisches Verhalten der Lanthanoide bei Verwendung von Citronensäure als Elektrolyt



Ein Vergleich des in dieser Arbeit gefundenen Wanderungsverhaltens mit dem aus der Veröffentlichung von LEDERER zeigen eine gute Uebereinstimmung im Wanderungssinn der Lanthanoid-Komplexe und in der Abnahme der elektrophoretischen Beweglichkeit von Lanthan nach Lutetium.

Die Verwendung einer Kieselgel-Schicht als Trägermaterial anstelle des Filterpapiers kann auch bei Anwendung von Citronensäure als Elektrolyt vorgenommen werden.

6.2.3. EDTA-Lösungen

JOKL berichtet in seiner Veröffentlichung über die Anwendung von EDTA-Lösungen als Migrationsmedien in der Papier-Elektrophorese [25-27].

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, EDTA-Lösungen mit verschiedenen pH-Werten als Elektrolytlösungen in der dünnschichtelektrophoretischen Trennung der Lanthanoide einzusetzen.

Als Elektrolyt wurde eine 0,1 molare wässrige Titriplex III-Lösung verwendet, deren pH-Wert durch Einstellen mit Natronlauge variiert wurde.

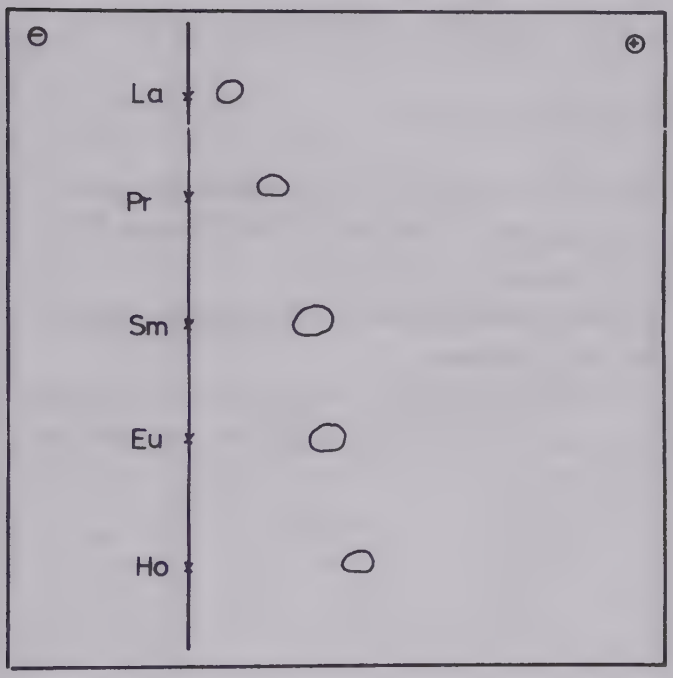
6.2.3.1. Wanderung bei pH = 7

Als Elektrolyt-Lösung wurde eine 0,1 molare Titriplex III-Lösung verwendet, die genau auf pH = 7 eingestellt war. Dünnschichtplatten 'Kieselgel MN' der Fa. Macherey u. Nagel erwiesen sich als bestes Trägermaterial.
Die Elektrolyt-Lösung wurde in die Dünnschichtplatte eingesaugt.
Die äußeren Bedingungen der Elektrophorese waren:

Spannung:	150 V
Stromstärke:	15 mA
Temperatur:	10°C
Dauer:	240 Min.
aufgetr. Substanzmenge:	2 µl einer 0,001 molaren Lösung der Elemente La, Pr, Sm, Eu, Dy, Ho, Er und Lutetium

Folgendes Wanderungsverhalten wurde beobachtet:

Abb. 12: Wanderungsverhalten der Lanthanoide bei Verwendung von Titriplex III als Elektrolyt



Es zeigt sich jedoch nur eine schwache anionische Wanderung.
JOKL weist in seiner Veröffentlichung auf die Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit vom pH-Wert der eingesetzten Titriplex-Lösung hin.

Nachfolgend wurde versucht, diese Ergebnisse auf die Dünnschicht-Elektrophorese zu übertragen.

6.2.3.2. Wanderung bei pH = 10

Als Elektrolyt-Lösung wurde eine 0,1 molare Titriplex III-Lösung verwendet, deren pH-Wert mit Natronlauge auf pH = 10 eingestellt wurde.
Diese Elektrolyt-Lösung wurde in eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel MN' eingesaugt.
Die äußeren Bedingungen und die aufgetragenen Substanzen entsprachen dem bei pH = 7 durchgeführten Elektrophoreseversuch.

Es zeigt sich eine anionische Wanderung aller aufgetragenen Lanthanoide. Die Erhöhung des pH-Werts von pH = 7 auf pH = 10 führt zu einer wesentlichen Erhöhung der elektrophoretischen Beweglichkeit - vor allem der schwereren Lanthanoiden.

6.2.4. Ergebnisse der Dünnschicht-Elektrophorese in wässrigen Migrationsmedien

Der Versuch, papierelektrophoretische Erkenntnisse und Arbeitsweisen auf die Dünnschicht-Elektrophorse zu übertragen und zu modifizieren, darf als gelungen betrachtet werden.
Um eine Aussage über den Trennmechanismus der dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden [21] machen zu können, müssen die vorhergehend beschriebenen dünnschichtelektrophoretischen Messungen mit wässrigen Migrationsmedien in eine Dünnschicht-Elektrophorese mit organischen Leitlösungen modifiziert werden.

Ziel der Variation von angewendeten Dünnschichtplatten und Migrationsmedien ist es, Dünnschicht-Elektrophorese auf den gleichen Dünnschichtplatten und mit den gleichen Leitlösungen zu betreiben, wie sie in der Arbeit von JUNG und SPECKER [22] zur dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden verwendet wurden.

Diese weitestgehende Parallelität in den äußeren Bedingungen der Dünnschicht-Elektrophorese und Dünnschicht-Chromatographie soll eine Aussage über den Mechanismus der dünnschichtchromatographischen Trennung ermöglichen. Insbesondere soll geklärt werden, ob es bei der dünnschichtchromatographischen Trennung zu Ausbildung von unterschiedlich zusammengesetzten und geladenen Nitrato-Komplexen kommt.

6.3. Dünnschicht-Elektrophorese in organischen Migrationsmedien

Untersuchungen über das elektrophoretische Verhalten der Lanthanoide bei Verwendung von organischen Leitlösungssystemen sind in der Literatur nur sehr selten beschrieben [16].
Die in der obigen Literaturstelle beschriebenen organischen Leitlösungssysteme enthalten neben Aceton, Methanol und Propanol in jedem Fall jedoch Wasser.

Um eine Aussage über den Trennmechanismus der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide machen zu können, erschien jedoch der Uebergang von wässrigen zu organischen Migrationsmedien unverzichtbar.
Dünnschicht-Elektrophorese mit verschiedenen Leitlösungen wurden durchgeführt.

6.3.1. Leitlösung, bestehend aus Dioxan/Tributylphosphat und Salpetersäure konz. 1200 : 200 : 50 ml

Eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel MN' wurde zunächst mit obigem Leitlösungsgemisch eingesprüht und auf die feuchte Platte die Probelösung aufgetragen.

Dieses Verfahren erwies sich jedoch als wenig brauchbar. Um die Platte gleichmäßig mit Leitlösung zu durchfeuchten, war es sinnvoller, die Leitlösung von zwei gegenüberliegenden Seiten in die Dünnschichtplatte einsaugen zu lassen, um dann auf vorher markierten Positionen die Probelösungen aufzutragen.
Die so vorbereiteten Platten wurden in der DESAPHOR-Kammer der Elektrophorese unterworfen.

Es trat eine schwache kationische Wanderung auf, die jedoch in den elektrophoretischen Beweglichkeiten der einzelnen aufgetragenen Elemente so untypisch war, daß eine Aussage über das Wanderungsverhalten der Einzelelemente nicht möglich war.

6.3.2. Leitlösung, bestehend aus Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure konz.

Bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide erwies sich ein Gemisch aus Diisopropylether, Tetrahydrofuran und konz. Salpetersäure als ein geeignetes Laufmittel.

In einem dünnschichtelektrophoretischen Versuch wurde eine Platte 'Kieselgel 60 silanisiert' mit einer Leitlösung, bestehend aus:

1000 ml Diisopropylether,
400 ml Tetrahydrofuran
und 50 ml Salpetersäure konz.

durch Einsaugen befeuchtet.

Auf vorher markierten Startpositionen wurden dann die Probelösungen aufgetragen und die so vorbereitete Platte der Elektrophorese unterworfen.
Die äußeren Bedingungen waren:

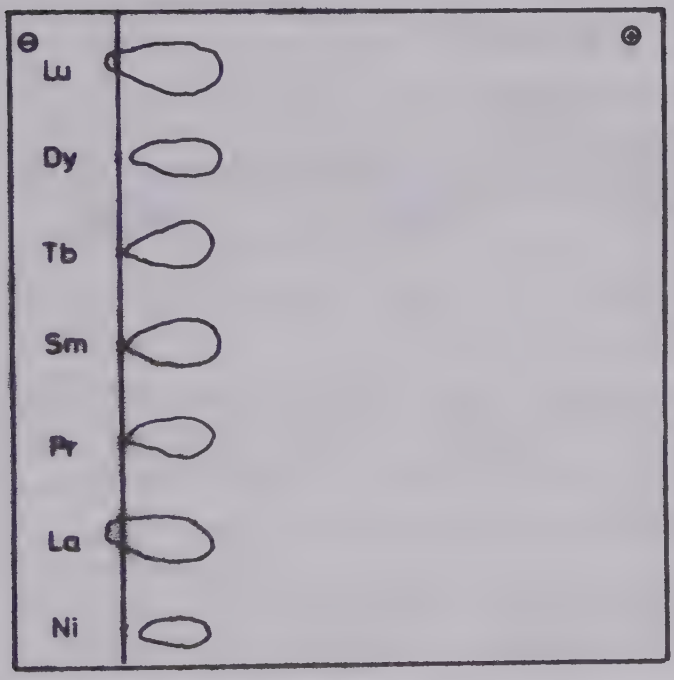
Spannung:	500 V
Stromstärke:	8 - 10 mA
Temperatur:	15°C
Dauer:	360 Min.
aufgetr. Menge:	1 µl einer 0,001 molaren Lösung der Elemente La, Pr, Sm, Tb, Dy und Lu.

Trotz der langen Elektrophoresedauer von 360 Minuten und der relativ hohen elektrischen Feldstärke von 25 V/cm wurde nur eine sehr geringe elektrophoretische Beweglichkeit festgestellt.

Bemerkenswert war jedoch, daß bei allen aufgetragenen Elementen eine anionische Wanderung festgestellt werden konnte.

Die folgende Abbildung zeigt das beobachtete Wanderungsverhalten.

Abb. 14: Wanderungsverhalten der Lanthanoide



Aus den Beobachtungen wurde geschlossen, daß die Kieselgel-Schicht der elektrophoretischen Wanderung sowohl mechanisch als auch elektrisch einen sehr hohen Widerstand entgegensetzt.

6.3.2.1. Versuche mit selbst gestrichenen Dünnschichtplatten

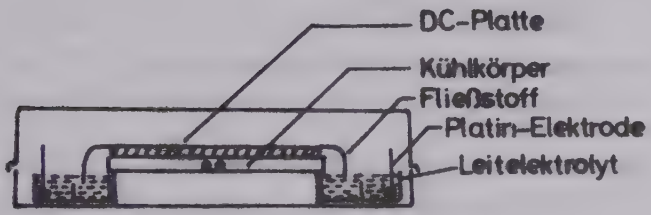
Aus dünnschichtchromatographischen Untersuchungen war bekannt, daß die Struktur von selbst gestrichenen Dünnschichtplatten weniger dicht als die von kommerziell hergestellten Platten war. Außerdem ergab sich die Möglichkeit, die Schichtdicke der Platten von 0,25 mm auf 0,5 mm zu erhöhen.
Es wurden Platten mit 'Kieselgel 60 silanisiert für die Dünnschichtchromatographie' nach der Vorschrift des Herstellers beschichtet. Die Schichtdicke betrug 0,5 mm.

Dünnschichtelektrophoretische Versuche mit diesen Platten ergaben wesentlich größere elektrophoretische Beweglichkeiten der Lanthanoide, jedoch auch äußerst unscharfe Substanzzonen.

6.3.3. Zusammenfassende Bemerkungen zur Dünnschicht-Elektrophorese mit organischen Migrationsmedien

Bei den vorangegangenen Versuchen mit organischen Leitlösungssystemen wurde, wie auch schon bei den Versuchen mit wässrigen Leitlösungssystemen, die Elektrophoresekammer 'DESAPHOR' verwendet.

Abb. 15: Prinzip-Skizze der DESAPHOR-Elektrophorese-kammer



Bei der obigen Kammer handelt es sich um eine 'offene' Kammer, d.h., die Oberfläche der verwendeten Dünnschichtplatte steht mit dem Luftraum der Kammer in Verbindung. Die Dünnschichtplatte liegt während der Elektrophorese auf einem Kühlblock und wird von unten gekühlt.
Der elektrische Kontakt vom Anoden- bzw. Kathodenraum zur Dünnschichtplatte wird durch Fließstoffbahnen erreicht, die mit Leitlösung getränkt werden.

Die beschriebene Konstruktion der Kammer eignet sich für wässrige Leitlösungssysteme.
Ein Uebergang von wässrigen zu nichtwässrigen Migrationsmedien führt zu einer Anzahl von Schwierigkeiten und Einflüssen, deren Wirkungen auf die Elektrophorese nur schwer zu beurteilen sind.

Derartige Einflüsse können bewirken:

a) Veränderungen der Zusammensetzung der Leitlösungen durch Verdampfen niedrigsiedender Komponenten,

b) Fließbewegungen der Leitlösung in der Dünnschicht,

c) unkontrollierbare Veränderungen des elektrischen Widerstands der Dünnschicht,

d) Bildung von 'Leitungskanälen' in der Dünnschicht mit denen daraus resultierenden Fließbewegungen der Leitlösung.

Bei kritischer Wertung der erzielten Ergebnisse und Abwägung der mit der Dünnschicht-Elektrophorese in organischen Leitlösungen verbundenen Schwierigkeiten, muß davon ausgegangen werden, daß die Dünnschicht-Elektrophorese in der DESAPHOR-Kammer nicht die Methode der Wahl ist.
Als positives Ergebnis bleibt jedoch festzustellen, daß eine anionische Wanderung der aufgetragenen Lanthanoiden beobachtet werden konnte.

6.4. Ablenkungselektrophorese

Das Prinzip dieser Arbeitsweise besteht darin, senkrecht zur Fließrichtung des Laufmittels an eine Dünnschicht-Platte (oder einen Filterkarton-Streifen) ein elektrisches Feld anzulegen und den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Wanderung der Substanzzonen zu beobachten.

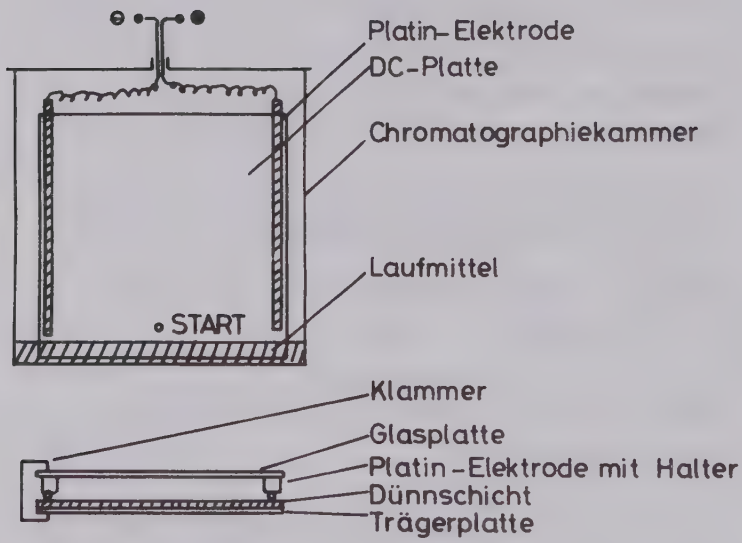
Ungeladene Teilchen bewegen sich hierbei in Strömungsrichtung des Laufmittels, geladene Teilchen werden je nach ihrer Ladung in Richtung auf eine der beiden Elektroden abgelenkt.

6.4.1. Diskontinuierliche, aufsteigende Ablenkungselektrophorese

In Anlehnung an die dünnschichtchromatographische Trennung der Lanthanoide wurde eine Elektrophoresekammer konstruiert, die eine diskontinuierliche, aufsteigende Ablenkungselektrophorese ermöglicht.
Diese Methode stellt eine enge Verknüpfung von Dünnschichtchromatographie und Dünnschichtelektrophorese dar.

Abbildung 16 zeigt die verwendete Elektrophoresekammer.

Abb. 16: Ablenkungs-Elektrophoresekammer



Durchführung der Ablenkungselektrophorese

Auf der Dünnschichtplatte wurde die Startposition mit Bleistift markiert und 1 µl einer 0,01 molaren Lösung der Summe aller Lanthanoide aufgetragen.

Die Probelösung wurde in der Weise hergestellt, daß entsprechende Mengen der Lanthanoid-Nitrate bzw. Oxide in konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung in einen Meßkolben überführt und mit Methanol aufgefüllt wurde.

Das Volumenverhältnis zwischen konz. Salpetersäure und Methanol betrug etwa 1 : 1.
Die mit den Platin-Elektroden und der Abdeckplatte versehene Dünnschichtplatte wurde in die mit Laufmittel gefüllte Trennkammer gestellt und die Kammer geschlossen.

Sobald die aufsteigende Laufmittelfront den Startflecken erreicht hatte, wurde Spannung angelegt.
Bei Erreichen des oberen Plattenrands durch die Laufmittelfront wurde die Spannung abgeschaltet, die Dünnschichtplatte aus der Kammer genommen und an der Luft getrocknet.

Die Detektion der Substanzflecken wurde durch Besprühen der Platte mit 0,2%iger Xylenolorange-Lösung und nachfolgendem Bedampfen mit Ammoniak vorgenommen.

Die äußeren Bedingungen waren folgende:

Laufmittel:

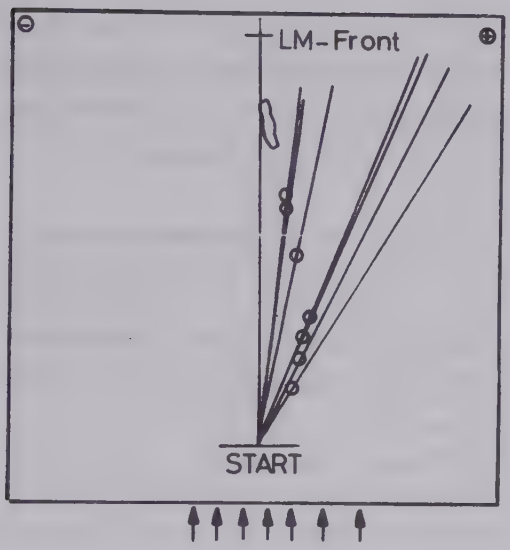
100 ml Diisopropylether
70 ml Tetrahydrofuran
7 ml Salpetersäure konz.

Dünnschichtplatte: 'Kieselgel 60 silanisiert'

Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 mA
Temperatur:	25°C
Dauer:	210 Min.
aufgetr. Menge:	1 µl einer 0,01 molaren Lösung der Summe aller Lanthanoide

Folgende Ergebnisse wurden beobachtet:

Abb. 17: Aufsteigende, diskontinuierliche Ablenkungs-Elektrophorese



Der Wanderungsweg der Substanzflecken bildet mit der Fließrichtung des Laufmittels einen Winkel, der durch das Verhältnis von elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit V_e und der Strömungsgeschwindigkeit des

Laufmittels V_p bestimmt wird [29-31]:

$$\tan \alpha = \frac{V_e}{V_p}$$

Die Auswertung des obigen Ablenkungselektropherogramms ergab die in der folgenden Tabelle aufgeführten tan α-Werte:

Tabelle 12: tan α-Werte der Ablenkungselektrophorese

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Element
0,58	0,51	0,41	0,42	--	0,21	0,12	0,11	0,06	tan α
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				Element
0,05	⟶				0,00				tan α

Die Komplexe der Lanthanoiden wandern entweder zur Anode, tragen also eine negative Ladung oder zeigen sich ungeladen und laufen in Strömungsrichtung des Laufmittels.

Wegen der unterschiedlichen Beweglichkeiten im elektrischen Feld muß davon ausgegangen werden, daß die Komplexe eine unterschiedlich starke negative Ladung tragen.

Diese negative Ladung kann von Nitrat-Liganden stammen, die in unterschiedlicher Zahl in die Komplexe der Lanthanoide eingebaut sind.

Die Technik der aufsteigenden Ablenkungselektrophorese ist in der durchgeführten Form jedoch mit einigen prinzipiellen Schwierigkeiten behaftet, die eine Reproduktion der Ergebnisse außerordentlich erschweren:

a) die Dünnschichtplatte kann während der Elektrophorese nicht gekühlt werden,

b) werden hohe Stromstärken erreicht, kommt es zu Trocknungserscheinungen an den Kontaktstellen zwischen Plattenschicht und Platin-Elektroden,

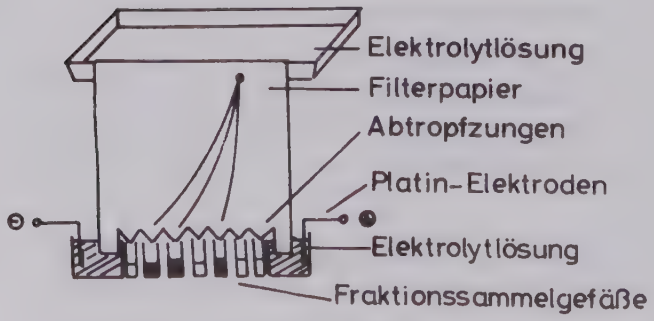
c) als Folge der oben genannten Trocknungserscheinungen treten in der Dünnschicht Sog- und Strömungseffekte auf, die das Elektropherogramm unkontrollierbar beeinflussen können.

6.4.2. Absteigende Ablenkungselektrophorese

E.L. DURRUM beschrieb im Jahre 1951 in seinem Artikel 'Continuous Electrophoresis and Ionophoresis on Filter Paper' eine Apparatur zur kontinuierlichen, absteigenden Ablenkungselektrophorese auf Filterpapier [15].
Die Apparatur DURRUMs stellt eine Variante der von H. SVENSSON und I. BRATTSTEIN entwickelten Apparatur dar [30].

Die folgende Abbildung zeigt die von DURRUM verwendete Apparatur:

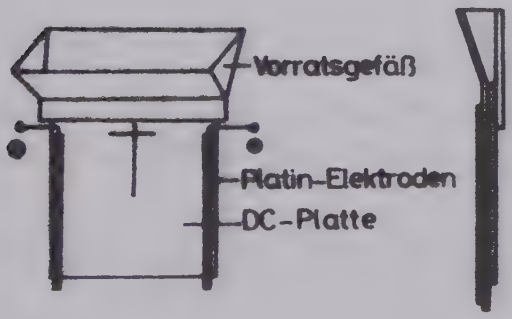
Abb. 18: Absteigende Ablenkungselektrophorese



Eigene Versuche, mit einer ähnlich konstruierten Apparatur und mit Filterkarton als Trägermaterial, das elektrophoretische Verhalten der Lanthanoid-Nitrat-Komplexe zu untersuchen, endeten erfolglos, da die Lanthanoid-Komplexe von dem im Filterkarton enthaltenen Wasser hydrolisiert wurden und nur unter extremer Schweifbildung wanderten.

In Anlehnung an die DURRUM-Apparatur wurde der Versuch unternommen, eine diskontinuierliche, absteigende Ablenkungselektrophorese auf Dünnschicht-Platten zu entwickeln.
Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau der verwendeten Apparatur:

Abb. 18a: Apparatur zur absteigenden Dünnschicht-Ablenkungselektrophorese



Arbeitsweise:

Die Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60 silanisiert' wurde folgendermaßen vorbereitet:

Der Startfleck wurde mit einem Bleistift markiert (jeweils 10 cm vom linken und rechten Plattenrand, 3 cm vom oberen Plattenrand) und es wurden 2 µl einer 0,01 molaren Lösung der Summe aller Lanthanoiden aufgetragen.
Die so vorbereitete Dünnschichtplatte wurde in den Elektrolytbehälter eingespannt und eventuell vorhandene Undichtigkeiten durch Zugabe von 'Kieselgel 60 silanisiert zur Selbstbeschichtung von Dünnschichtplatten' abgedichtet.
Auf der Schichtseite der Dünnschichtplatte wurden links und rechts Platin-Elektroden aufgelegt und mit einer 20 x 20 cm großen Glasplatte abgedeckt.

Dünnschichtplatte, Elektroden und Abdeckglasplatte wurden mit Klammern zusammengehalten.

Die so vorbereitete Apparatur wurde in eine Dünnschichtkammer gestellt und der Elektrolytbehälter mit Leitlösung befüllt.
Nachdem sich die Laufmittelfront etwa 3 cm unterhalb des Startflecks befand, wurde Spannung angelegt.

Durch Variation der angelegten Spannung wurde die Stromstärke auf 3 - 4 mA eingeregelt.

Höhere Stromstärken führten durch Erwärmung der Dünnschicht zu einer Verdampfung der niedrigsiedenden Leitlösungskomponenten und somit zu einer Anreicherung von Salpetersäure auf der Dünnschichtplatte.

Nachdem die Laufmittelfront den unteren Rand der Platte erreicht hatte, wurde die Dünnschichtplatte aus der Apparatur genommen und an der Luft getrocknet.
Die Substanzzonen wurden mit 0,2%iger Xylenolorange-Lösung und Ammoniak detektiert.

Versuche, durch Einritzen eines sägezahnähnlichen Profils in den unteren Rand der Dünnschicht ein Abtropfen der Leitlösung an definierten Stellen zu erreichen und diese abtropfenden Leitlösungen aufzufangen, schlugen fehl.

Die äußeren Bedingungen bei dem Versuch waren:

Spannung:	350 - 500 V
Stromstärke:	3 - 4 mA
Temperatur:	ca. 25°C
Laufstrecke:	16,5 cm
aufgetr. Menge:	2 µl einer 0,01 molaren Lösung der Summe aller Lanthanoide
Dünnschicht-platte:	'Kieselgel 60 silanisiert'

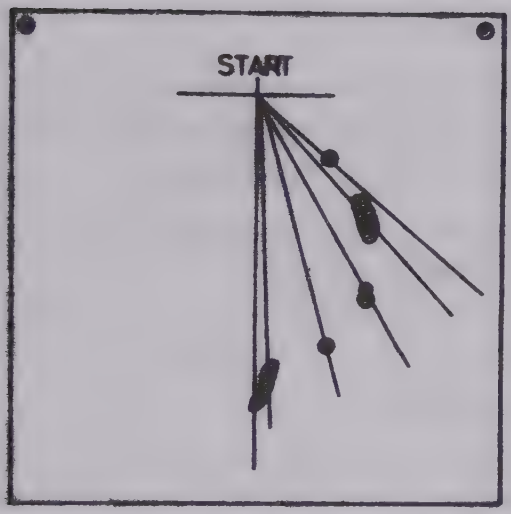
Als Leitlösung wurde ein Gemisch aus:

100 ml Diisopropylether,
35 ml Tetrahydrofuran
und 3 ml Salpetersäure

eingesetzt.

Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der absteigenden, diskontinuierlichen Ablenkungselektrophorese auf Dünnschichtplatten.

Abb. 19: Absteigende Dünnschicht-Ablenkungselektrophorese

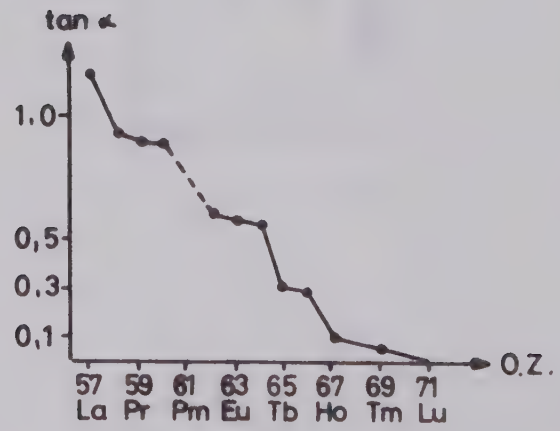


Auf der Abbildung ist deutlich die Ausbildung von Flecken bzw. Fleckengruppen zu erkennen, die unterschiedlich stark von der senkrechten Fließrichtung der

Leitlösung unter dem Einfluß des angelegten elektrischen Feldes abgelenkt wurden.
Während die leichteren Lanthanoiden in Richtung der Anode abgelenkt werden, verhalten sich die schwersten elektrisch neutral und bewegen sich in Strömungsrichtung des Laufmittels.

Von den einzelnen Flecken bzw. Schwerpunkten in den Fleckengruppen wurden die tan α-Werte bestimmt und in das nachfolgende Diagramm aufgenommen.

Abb. 20: tan α-Werte der absteigenden Dünnschicht-Ablenkungselektrophorese



Auffallend sind die Stufen in den tan α-Werten.
Diese Stufung der Werte ähnelt weitgehend der Stufung, die bei der Bestimmung der Nitrat-Gehalte in den Substanzflecken erhalten wurde.

6.4.3. Ergebnisse der Ablenkungs-Elektrophorese

Die Methoden der aufsteigenden und absteigenden diskontinuierlichen Dünnschicht-Ablenkungselektrophorese wurden auf die Lanthanoiden angewendet.
Als Leitlösungen dienten Gemische aus Diisopropylether, Tetrahydrofuran und konz. Salpetersäure, die in ihren Zusammensetzungen dem Laufmittel der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoiden entsprachen.

Bei beiden Methoden konnte übereinstimmend eine Wanderung der Substanzflecken zur Anode (La - Ho) bzw. ein elektrophoretisch neutrales Wanderungsverhalten (Tm - Lu) beobachtet werden.

Beide Methoden wurden jedoch nicht weiterentwickelt, da sie mit hohem Zeitaufwand, methodischen Schwierigkeiten und einer schlechten Reproduzierbarkeit belastet sind.
Der technische und apparative Aufwand, den beide Methoden beanspruchen, steht in keinem Verhältnis zu den erzielbaren analytischen Aussagen.

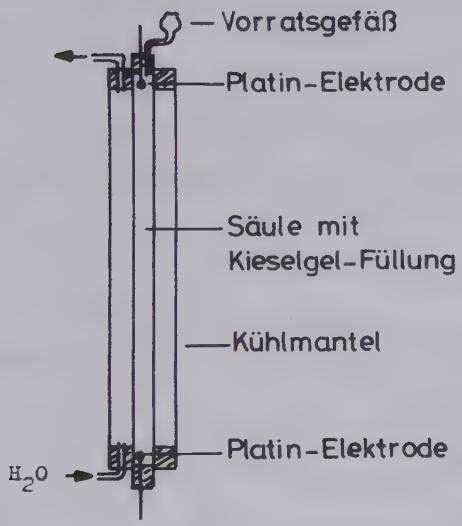
6.5. Säulenelektrophorese

Die Dünnschichtelektrophorese und die Dünnschicht-Ablenkungselektrophorese sind bei Verwendung von nichtwässrigen Migrationsmedien mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten behaftet.
Die Verwendung von niedrigsiedenden Leitlösungsgemischen verlangt nach einer wirksamen Kühlung der Dünnschicht, die nur in den wenigsten Fällen erreicht werden kann.

Der Uebergang von einer 'offenen' Kammer zu einer geschlossenen Säule sollte daher für die Elektrophorese in nichtwässrigen Migrationsmedien erhebliche Vorteile besitzen.

In Anlehnung an die von BLASIUS et al. beschriebene Apparatur [16] wurde eine einfache Säulenelektrophorese gebaut.

Abb. 21: Schematische Darstellung einer Elektrophorese-Säule



6.5.1. Aufbau der Elektrophorese-Säule

Die Säule besteht aus einem 25 cm langen Glasrohr mit Kühlmantel, die Füllung der Säule aus 'Kieselgel 60 silanisiert für die Säulenchromatographie' und die Leitlösung aus einem Gemisch aus:

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 10 ml Salpetersäure konz.

6.5.2. Durchführung der Elektrophorese

Die Säulenelektrophorese wurde mit den Elementen Praseodym und Neodym durchgeführt.
Mit einer Mikroliterspritze wurden 20 µl einer 0,01 molaren Lösung der Nitrate der beiden oben genannten Elemente auf die Oberfläche der Säulenfüllung gegeben und der Elektrophorese unterworfen.

Die äußeren Bedingungen waren:

Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 - 5 mA
Temperatur:	15°C
Dauer:	360 Min.

6.5.3. Ergebnisse der Säulenelektrophorese

Die Substanzzonen beider Elemente wanderten zur Anode. Die Wanderungsgeschwindigkeit betrug 7 cm in 6 Stunden, wenn die Wanderung mit der Schwerkraft erfolgte bzw. 3 cm in 6 Stunden, wenn die elektrophoretische Wanderung entgegen der Schwerkraft erfolgte.

In beiden Fällen konnte wegen der Eigenfärbung der Probelösung die wandernde Substanzzone visuell erkannt werden.

Bei allen anderen Lanthanoiden muß nach beendeter Elektrophorese die Substanz mit einem geeigneten Elutionsmittel aus der Säule eluiert und mit einem Fraktionssammler aufgefangen werden.

Versuche, durch Zusatz eines Fluoreszenzindikators F_{254} zur Säulenfüllung, eine Detektion mit einer UV-Lampe zu ermöglichen, schlugen fehl, da der Fluoreszenzindikator durch die in der Leitlösung enthaltene Salpetersäure zerstört wird.

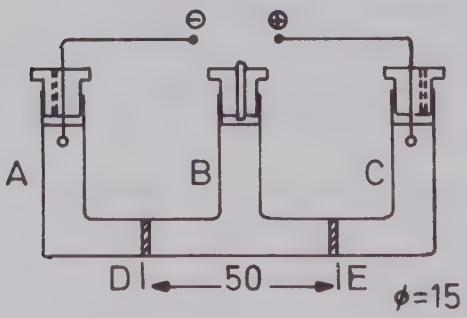
Als positives Ergebnis des säulenelektrophoretischen Versuchs kann jedoch vermerkt werden, daß die eingesetzten Elemente Praseodym und Neodym mit einer beachtlich hohen elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit zur Anode wandern. Die beiden Lanthanoide liegen also in Form eines negativ geladenen Komplexes in der Leitlösung vor.

6.6. Bestimmung des elektrophoretischen Verhaltens der Lanthanoide in einem 3-Kammer-Trennrohr

6.6.1. Aufbau des 3-Kammer-Trennrohres

Die Schwierigkeiten bei der Detektion der Substanzzonen auf der vorhergehend beschriebenen Elektrophorese-Säule führten zur Konstruktion des folgenden 3-Kammer-Trennrohres:

Abb. 22: 3-Kammer Elektrophorese-Trennrohr



A = Kathodenraum

B = Mittelraum

C = Anodenraum

D + E = Glassinterscheiben

Das 3-Kammer-Trennrohr besteht aus einem ⊔ -förmig gebogenen Glasrohr, das durch Einbau von zwei feinen Glassinter-Scheiben (Dow-Corning D 3) in drei Räume geteilt ist.
Die Elektrodenräume A und C sind durch die Glassinter-Scheiben vom Mittelraum B getrennt.

Durch die Verschlußstopfen der Elektrodenräume sind Platin-Elektroden geführt.
Zusätzlich sind die Stopfen mit einer feinen Entgasungsbohrung versehen.
Zur Kühlung kann die gesamte Elektrophorese-Zelle in ein Kühlbad gehängt werden.

6.6.2. Durchführung der Elektrophorese

Die drei Räume (A - C) der Trennkammer werden mit Elektrolytlösung bis auf gleiches Niveau aufgefüllt. Dies ist von großer Bedeutung, damit zwischen den einzelnen Kammern kein hydrostatisches Druckgefälle besteht und es zu Strömungen innerhalb der Elektrophorese-Zelle kommt.

In das Mittelteil B wird dann mit einer Mikroliter-Spritze eine definierte Menge einer Lanthanoid-Nitratlösung gegeben.

Nach einer vorgegebenen Elektrophoresedauer wird die Spannung abgeschaltet, die Inhalte der drei Kammern in Meßkolben überführt und die Gehalte an Lanthanoiden unter Verwendung von Neothorin als Farbreagenz photometrisch bestimmt.

6.6.3. Auftragen der Probelösung

Als Probelösung wird eine 0,01 molare Lösung der Lanthanoid-Nitrate in einem Gemisch aus Salpetersäure konz. und Methanol verwendet.

Um zu gewährleisten, daß die Probelösung immer an der selben Stelle in die Kammer B eingespritzt wird, wurde in einen Kunststoffstopfen eine Glaskapillare eingesetzt.

Durch diese Kapillare wird die Spitze der Mikroliter-Spritze geführt.
Sie ist damit fixiert und es ist somit gewährleistet, daß die Probelösung reproduzierbar an der selben Stelle in die Kammer B eingespritzt wird.
Dies ist von großer Bedeutung, wenn quantitative Aussagen über die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeiten gemacht werden sollen.

6.6.4. Einfluß der Diffusion

Um den Einfluß von Diffusion erfassen zu können, wurde in einem Versuch der Mittelraum B mit 0,01 molarer Lanthan-Nitrat-Lösung befüllt, mit Leitlösung versehen und die Elektrophoresekammer 60 Stunden - ohne elektrische Spannung anzulegen - stehen gelassen.

Nach 60 Stunden konnte weder im Anoden- noch im Kathodenraum La^{3+} nachgewiesen werden.

Aus diesen Beobachtungen wurden folgende Schlüsse gezogen:

> Diffusion kann nicht als Erklärung für die Wanderung von Lanthanoiden in einen der Elektrodenräume dienen.
>
> Können in einem der Elektrodenräume Lanthanoide nachgewiesen werden, so sind diese unter dem Einfluß des elektrischen Feldes gewandert.
> Die wandernden Spezies müssen also eine elektrische Ladung tragen.

6.6.5. Versuche zur Beurteilung der trägerfreien bzw. Träger-Methode

Die vorhergehend beschriebene 3-Kammer-Trennapparatur ermöglicht grundsätzlich die Anwendung zweier Elektrophoresetechniken:

a) der trägerfreien Methode
und
b) der Träger-Methode.

Bei der trägerfreien Methode befindet sich in der Mittelkammer B der Elektrophoreseapparatur nur die Leitlösung. In diese Leitlösung wird die Probelösung injiziert. Die wandernden Spezies werden durch keine Hindernisse wie Cellulosefasern in der Papier-Elektrophorese oder Kieselgel-Körner in der Dünnschicht-Elektrophorese auf ihrem Weg zu einem der beiden Elektrodenräume behindert.

Diesem bestechenden Vorteil der trägerfreien Methode steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß durch Diffusion und Strömungen während des Einspritzvorgangs der Probelösung in die Leitlösung eine genaue Festlegung des Startpunktes der Probe nicht möglich ist.
Außerdem besteht die Möglichkeit, daß beim Auftreten von Temperaturgradienten Strömungserscheinungen in der Leitlösung hervorgerufen werden, die wiederum zu einer

falschen Beurteilung der elektrophoretischen Beweglichkeiten der Probenspezies führen können.

Bei der Elektrophorese mit 'Kieselgel 60 silanisiert für die Säulen-Chromatographie' als Träger ist zwar das exakte und reproduzierbare Plazieren der Probelösung in der Elektrophoresestrecke gewährleistet, es muß jedoch beachtet werden, daß die wandernden Spezies vom Startpunkt zu einem der Elektrodenräume nicht den Weg A zurücklegen, sondern einen längeren Weg A', da sie die Kieselgel-Körner umwandern müssen.

Um die Entscheidung, welches der beiden Verfahren für weitere Untersuchungen verwendet werden sollte, fällen zu können, wurde das elektrophoretische Verhalten der Elemente La + Ce mit beiden Methoden unter Einhaltung gleicher äußerer Bedingungen untersucht.

Tabelle 13: Messwerte zur Beurteilung der trägerfreien und der Träger-Methode

Element:	La	Ce	
einges. Menge:	138,9 µg	140,1 µg	trägerfreie
Zahl d. Mess.:	12	12	Methode
Mittelwert:	128 µg	118 µg	
rel. Stand. abw.:	3,1%	4,6%	
Mittelwert:	124 µg	108 µg	Träger-Methode 'Kieselgel 60 silanisiert f. d. Säulen-Chromatographie
rel. Stand. abw.:	2,7%	3,6%	

Die Elektrophoresedauer betrug bei allen Messungen 330 Min., die Spannung U = 500 V, Stromstärke I = 4,5 mA und die Temperatur t = 0°C.

Als Migrationsmedium wurde ein Gemisch aus

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 10 ml Salpetersäure konz.

verwendet.

Das Ergebnis zeigt deutlich, daß in der vorgegebenen Zeit von T = 330 Minuten bei Anwendung der trägerfreien Methode eine größere Menge der Lanthanoiden zur Anode wandert als bei der Träger-Methode.

Die Meßwerte weisen jedoch eine größere Streuung auf, als bei Anwendung der Träger-Methode mit 'Kieselgel 60 silanisiert' als Trägermaterial.

Dies deutet darauf hin, daß durch das eingesetzte Trägermaterial die effektive elektrophoretische Beweglichkeit der Lanthanoiden gesenkt wird, die Abweichungen von einem mittleren Wert jedoch geringer werden.

Bei weiteren Messungen wurde daher stets die Träger-Methode mit 'Kieselgel 60 silanisiert für die Säulenchromatographie' als Trägermaterial eingesetzt.

6.6.6. Variation des Tetrahydrofuran-Gehalts der Leitlösung

Im nachfolgend beschriebenen Versuch wurde der Einfluß untersucht, den eine Variation der Leitlösungszusammensetzung auf die effektive elektrophoretische Beweglichkeit der Lanthanoide ausübt.

Zu diesem Zweck wurde bei einem Gesamtvolumen von 180 ml Leitlösung der Gehalt an Salpetersäure konz. mit 10 ml konstant gehalten und die verbleibenden 170 ml Restvolumen aus Diisopropylether und Tetrahydrofuran in unterschiedlicher Zusammensetzung gemischt.

Die Untersuchungen wurden mit Nd^{3+} durchgeführt.

Es wurden 10^{-6} Mol Neodymnitrat, gelöst in konz. Salpetersäure, in die Mittelkammer der mit dem zu untersuchenden Leitlösungsgemisch befüllten 3-Kammer-Trennapparatur gegeben und der Elektrophorese unterworfen.

Die äußeren Bedingungen waren:

Leitlösung:	variierende Zusammensetzung
Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 - 5 mA
Temperatur:	0°C
Dauer:	300 Min.

Nach Ablauf der Elektrophoresedauer wurde der Gehalt an Neodym im Anodenraum photometrisch bestimmt.

Der Inhalt des Kathodenraums wurde durch Tüpfeltests auf seinen Gehalt an Neodym kontrolliert.

In keinem der untersuchten Fälle konnte Neodym im Kathodenraum nachgewiesen werden.
In allen untersuchten Leitlösungsgemischen wandert Neodym als anionischer Komplex zur Anode.

Folgende Leitlösungsgemische wurden untersucht:

Tabelle 14: **Leitlösungsgemische**

Gemisch	Diisopropyl-ether [ml]	Tetrahydro-furan [ml]	Salpetersäure konz. [ml]
1	100	70	10
2	90	80	10
3	80	90	10
4	70	100	10
5	140	30	10
6	30	140	10

Beim Leitlösungsgemisch Nr. 5 tritt eine Inhomogenität auf, da sich die Salpetersäure nicht vollständig in der organischen Phase löst.

Aus diesem Grund ist dieses Gemisch als Leitlösung nicht geeignet.

Das Gemisch Nr. 6 neigt zu unkontrollierbarer spontaner Zersetzung und stellt ein erhebliches Sicherheitsrisiko dar!
Aus diesem Grund wurde es nicht als Leitlösung verwendet.

Bei Verwendung der Leitlösungsgemische 1 - 4 wird ausschließlich eine Wanderung des Neodyms zur Anode beobachtet.

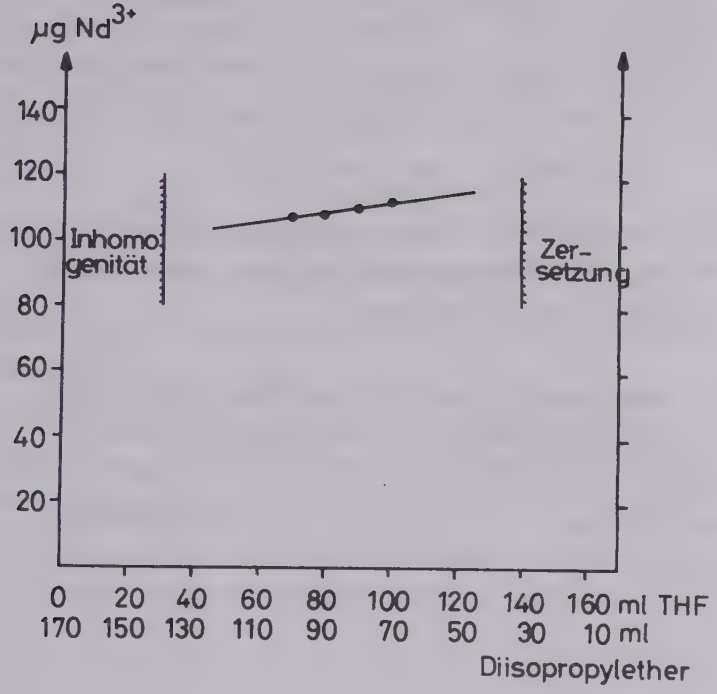
Die in der Zeit von 300 Minuten gewanderten und im Anodenraum der Trennkammer bestimmten Neodym-Mengen sind in folgender Tabelle aufgezeichnet.

Tabelle 15: gewanderte Neodym-Mengen

Gemisch Nr.	1	2	3	4	5	6
gew. Nd-Menge [µg]	108	108,5	110	112,5	--	--

Im folgenden Diagramm ist die gewanderte Neodym-Menge gegen den Tetrahydrofuran-Gehalt der Leitlösung aufgetragen.

Abb. 23: **Variation des THF - Gehalts der Leitlösung**



Die gewanderte Neodym-Menge ist im vermessenen Bereich linear abhängig von dem Gehalt der Leitlösung an Tetrahydrofuran.
Die Abhängigkeit ist jedoch nur relativ schwach ausgeprägt, ein Optimum tritt nicht in Erscheinung.

Aus diesem Grund wurde für die elektrophoretischen Messungen das Leitlösungsgemisch Nr. 1 eingesetzt. Dieses, aus

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 10 ml Salpetersäure konz.

bestehende Gemisch entspricht weitestgehend dem in der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide verwendeten Laufmittel-Gemisch.

Die Zusammensetzung des Migrationsmediums wurde so gewählt, daß eine möglichst direkte Vergleichbarkeit zwischen dünnschichtchromatographischem und elektrophoretischem Verhalten der Lanthanoide gewährleistet ist.

6.7. Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit

6.7.1. Qualitative Bestimmung der Beweglichkeit

Mit dem nachfolgend beschriebenen Versuchsaufbau sollte die effektive elektrophoretische Beweglichkeit der Lanthanoiden qualitativ bestimmt werden.

Zu diesem Zweck wurde die Mittelkammer der Trennapparatur mit einer Aufschwemmung von 'Kieselgel 60 silanisiert für die Säulenchromatographie' in einem Leitlösungsgemisch aus

100 ml Diisopropylether
70 ml Tetrahydrofuran
10 ml Salpetersäure konz.

gefüllt und die Elektrodenkammern mit reiner Leitlösung aufgefüllt.

In die Mittelkammer wurde mit einer Mikrolitерspritze 10 µl einer 0,01 molaren Lösung einer Lanthanoid-Nitrat-Lösung gegeben.

Die Wanderungsstrecke für die Probe vom Auftragungspunkt bis zur Grenzfläche Glasfritte/Anodenraum betrug 2,5 cm.

Die Elektrophorese wurde unter den folgenden äußeren Bedingungen durchgeführt:

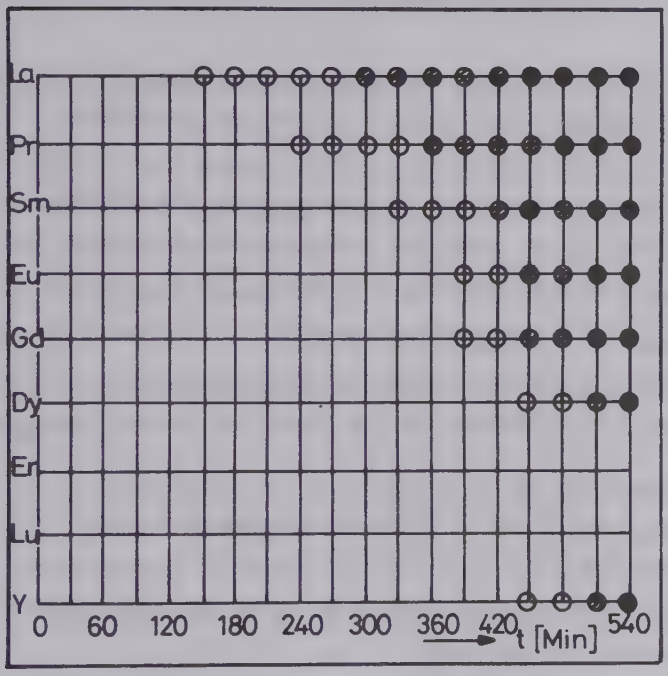
Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 mA
Temperatur:	0°C
Dauer:	30 - 540 Min.

Im Zeitraum von 30 bis 540 Minuten nach Beginn der Elektrophorese wurde in 30-minütigem Abstand jeweils eine Probe dem Anodenraum entnommen und auf eine Dünnschichtplatte getüpfelt.
Nitrat-Lösungen folgender Elemente wurden der Elektrophorese unterworfen:

La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu und Y.

Die Detektion wurde mittels methanolischer Xylenolorange-Lösung und Ammoniak vorgenommen.
Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis dieser Versuchsreihe.

Abb. 24: Qualitative Bestimmung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten der Lanthanoide



Aus Abbildung 24 ist ersichtlich, daß eine deutliche Abnahme der effektiven Beweglichkeiten der schwereren Lanthanoide gegenüber den leichteren eintritt.

Bei Kenntnis der genauen Durchbruchszeit und der gewanderten Strecke kann die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit und die effektive Beweglichkeit der Lanthanoiden berechnet werden.

6.7.2. Quantitative Bestimmung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten der Lanthanoide

Im nachfolgend beschriebenen Versuch wurde eine Methode entwickelt, um die effektive elektrophoretische Beweglichkeit der Lanthanoide zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden in die Mittelkammer der bereits erwähnten 3-Kammer-Trennapparatur Proben der einzelnen Lanthanoide gegeben und der Elektrophorese unterworfen.

Im Zeitraum von 30 bis 540 Minuten nach Beginn der Elektrophorese wurde in 30-minütigem Abstand jeweils eine Probe aus dem Anodenraum entnommen und photometrisch nach dem Verfahren von FRITZ et al. [19] auf deren Gehalt an Lanthanoiden untersucht.

Ziel der Untersuchungen war die Aufstellung einer Zeit/Massen-Kurve, um daraus den Durchbruchszeitpunkt exakt ermitteln zu können.

Die Kenntnis des Durchbruchszeitpunkts ermöglicht dann eine Berechnung der effektiven elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit und die Ermittlung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeit.

Durchführung der Untersuchungen

10^{-6} Mol eines Lanthanoid-Nitrats wurden in das Mittelteil der Elektrophoreseapparatur gegeben und dort der Elektrophorese unterworfen.
Der Inhalt des Anodenraums wurde in 30-minütigem Abstand auf seinen Gehalt an Lanthanoiden untersucht.

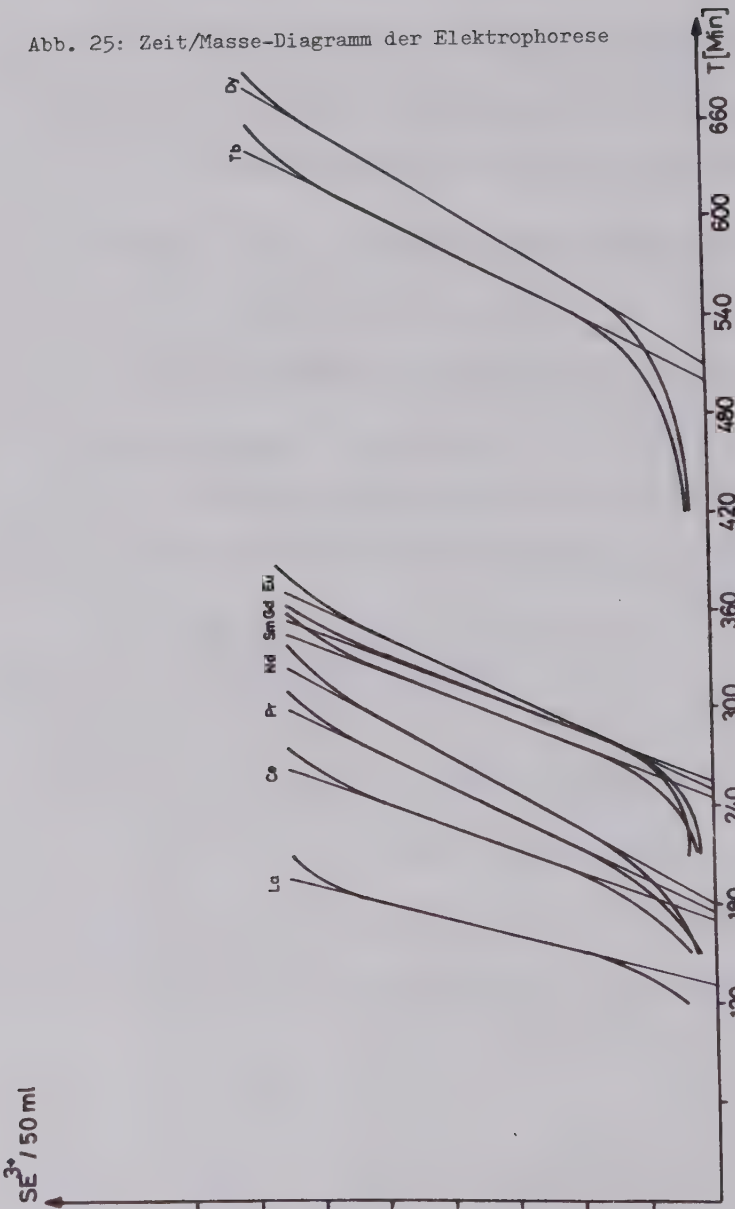
Die äußeren Bedingungen bei der Elektrophorese waren folgende:

Leitlösung:	100 ml	Diisopropylether,
	70 ml	Tetrahydrofuran
und	10 ml	Salpetersäure konz.

Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 mA
Temperatur:	0°C

Die Messwerte aus der photometrischen Lanthanoid-Bestimmung wurden in ein Zeit/Masse-Diagramm eingetragen. Abbildung 25 zeigt dieses Diagramm.

Abb. 25: Zeit/Masse-Diagramm der Elektrophorese



Wertet man dieses Diagramm aus, so erhält man für die einzelnen Lanthanoide Wanderungszeiten für die vorgegebene Wanderungsstrecke unter den entsprechenden äußeren Bedingungen.
Tabelle 16 zeigt die ermittelten Wanderungszeiten der einzelnen Lanthanoiden.

Tabelle 16: Elektrophoretische Wanderungszeiten der Lanthanoide

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Durchbruchszeit [Min]	130	170	175	180	-	245	255	250	500	510	-	-	-	-	-

Bei Kenntnis der zurückgelegten Strecke von 2,52 cm und der benötigten Wanderungszeit läßt sich die effektive Wanderungsgeschwindigkeit v_{eff} in [cm/s] angeben.

Die effektive elektrophoretische Beweglichkeit läßt sich bei Kenntnis der elektrischen Feldstärke ebenfalls berechnen.

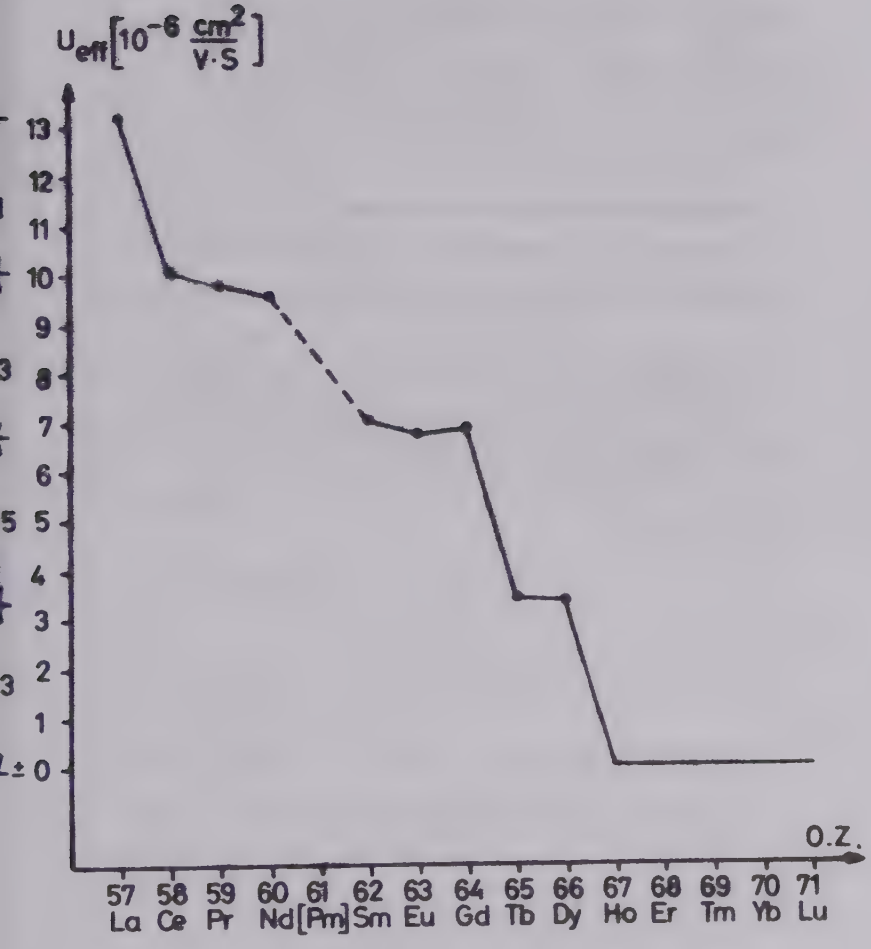
Tabelle 17 zeigt die gefundenen Werte.

Tabelle 17: Elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeiten und Beweglichkeiten der Lanthanoide

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Wanderungsgeschw. 10^{-4}[cm/s]	3,23	2,47	2,40	2,33	-	1,71	1,67	1,68	0,84	0,82	-	-	-	-	-
Beweglichk. $10^{-6}[\frac{cm^2}{V \cdot s}]$	13,2	10,1	9,8	9,6	-	7,0	6,8	6,9	3,4	3,3	-	-	-	-	-

Trägt man die elektrophoretische Beweglichkeit u gegen die Ordnungszahl der Lanthanoide im Periodensystem der Elemente auf, so erhält man folgendes Diagramm:

Abb. 26: Elektrophoretische Beweglichkeiten der Lanthanoiden



Man erhält ein Stufendiagramm, welches zwischen einzelnen Elementen markante Aenderungen der elektrophoretischen Beweglichkeit aufweist.

Vergleicht man dieses Diagramm mit dem der Nitratbestimmung, so findet man eine deutliche Korrelation zwischen der Aenderung des Nitratgehalts und der Aenderung der elektrophoretischen Beweglichkeit.

Der Aenderung der elektrophoretischen Beweglichkeit ist die Aenderung der Nitrat-Ligandenzahl des wandernden Lanthanoid-Nitrato-Komplexes proportional.

Um diese Hypothese zu untermauern war es notwendig, die 'Stufenhöhe', die durch eine Ladungsänderung beim Zu- oder Abgang eines Nitrat-Liganden bewirkt wird, durch eine Eichsubstanz bekannter Zusammensetzung zu überprüfen.

6.8. Darstellung und elektrophoretische Untersuchungen mit $H_2[Sc(NO_3)_5]$

KOMISSAROVA und PUSKINA beschreiben in ihrer Veröffentlichung die Darstellung von $H_2[Sc(NO_3)_5]$ [32]. Dabei soll es sich um eine definierte, kristalline und relativ problemlos handhabbare Substanz handeln.

Da Scandium als Element aus der Gruppe der Seltenen Erden sehr ähnliches dünnschichtchromatographisches Verhalten wie z.B. die schweren Lanthanoide aufweist, andererseits die Verbindung $H_2[Sc(NO_3)_5]$ sehr genau denen von MARCUS und GIVON beschriebenen Lanthanoid-Nitrato-Komplexen des Typs $[M(NO_3)_{3+p}]^{p-}$ entspricht [33], wurde der Versuch unternommen $H_2[Sc(NO_3)_5]$ darzustellen und als Eichsubstanz für die Elektrophorese einzusetzen.

6.8.1. Darstellung von $H_2[Sc(NO_3)_5]$

137,9 mg Sc_2O_3 wurden in 5 ml Salpetersäure konz. unter Erwärmen gelöst.
Die Lösung wurde über H_2SO_4 im Exsikkator getrocknet.

Zu diesem Scandiumnitrat wurde der 4-fache Ueberschuß an festem N_2O_5 (bei 0°C) gegeben.

Das N_2O_5 wurde durch Entwässern von 100%iger HNO_3 mit P_2O_5 dargestellt.
Nachdem das Scandiumnitrat mit Distickstoffpentoxid versetzt worden war, wurde die schwach gelbe Lösung in einem Exsikkator über P_2O_5 zum Auskristallisieren aufbewahrt.
Nach einer Woche waren transparente, schuppenförmige Kristalle ausgefallen, die an der Luft stark rauchten und zerflossen.

6.8.2. Photometrische Scandium-Bestimmung

Die photometrische Scandium-Bestimmung wurde nach dem Verfahren von EBERLE und LERNER mit Alizarin S durchgeführt [34].
Alizarinsulfonsäure gibt mit Scandium, aber auch mit Yttrium und den Lanthanoiden einen Farblack, der zur photometrischen Bestimmung herangezogen werden kann.

6.8.2.1. Aufstellung der Eichkurve

Jeweils 10, 20, 30, 40, 60, 80, 120 und 160 µg Sc^{3+} wurden in einen 50 ml Meßkolben gegeben und mit 10 ml Pufferlösung und 4 ml Reagenzlösung versetzt. Nach dem Auffüllen des Meßkolbens mit dest. Wasser betrug der pH-Wert = 3,5.
Die Lösungen wurden bei einer Wellenlänge von λ = 514 nm mit dem Photometer ZEISS ELKO II gegen eine Blindlösung vermessen. Die Schichtdicke betrug 1 cm.

Folgende Lösungen wurden verwendet:

Reagenzlösung: 1 g Alizarin S in einem Liter Wasser gelöst

Pufferlösung: 100 g Ammoniumacetat wurden in 250 ml Wasser gelöst, mit Salzsäure (25%) auf pH = 3,5 eingestellt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt.

Folgende Extinktionen wurden gemessen:

Tabelle 18: Meßwerte für die Scandium-Eichkurve

Konz.	10	20	30	40	60	80	120	160	µg Sc^{3+}/50 ml
$\overline{Ext.}$	0,019	0,039	0,062	0,080	0,121	0,156	0,227	0,305	
s%	6,8	4,7	2,5	2,0	2,0	1,7	1,3	1,3	

Die Extinktionen sind Mittelwerte aus 25 Einzelmessungen.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden die Extinktionen von fünfundzwanzig Blindwerten gemessen.
Für die Nachweisgrenze ergibt sich folgender Wert:

$$\underline{E} = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B + \bar{E}_B$$

$$\underline{E} = 4{,}2426 \cdot 7{,}2 \cdot 10^{-4} + \bar{E}_B$$

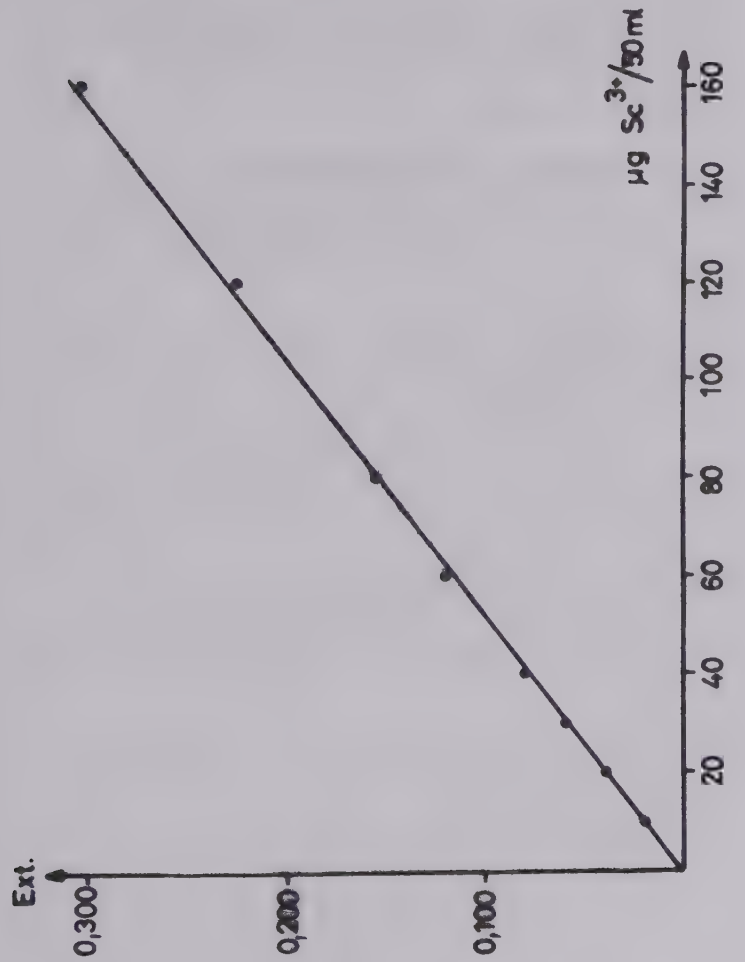
$$\underline{E} = 3{,}06 \cdot 10^{-3} + \bar{E}_B$$

$$\underline{E} = 0{,}022$$

Daraus ergibt sich eine Grenzkonzentration von

$$\underline{c} = 0{,}23 \ \mu g \ Sc^{3+}/ml$$

Abb. 27: Eichkurve der photometrischen Scandium-Bestimmung nach EBERLE und LERNER



6.8.3. Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$-Anions

In der folgenden Versuchsreihe wurde $2 \cdot 10^{-6}$ Mol des $H_2[Sc(NO_3)_5]$ in die bereits beschriebene 3-Kammer-Trennapparatur gegeben und der Elektrophorese unterworfen.

Die äußeren Bedingungen waren:

Leitlösung:	100 ml Diisopropylether,
	70 ml Tetrahydrofuran
und	10 ml Salpetersäure konz.

Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 mA
Temperatur:	0°C
Dauer:	30 - 540 Min., jeweils um 30 Min. steigend

Der Inhalt der Anodenkammer wurde nach 30, 60, 90 und jeweils weiteren 30 Minuten auf den Gehalt an Scandium nach dem Verfahren von EBERLE und LERNER photometrisch untersucht.

Die gefundenen Scandium-Meßwerte wurden in ein Masse/Zeit-Diagramm eingetragen.

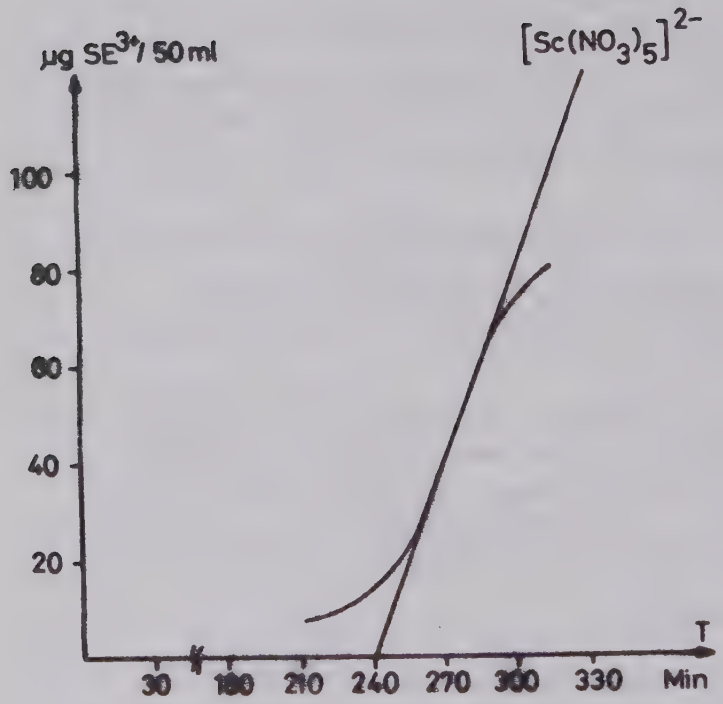
Aus dem Masse/Zeit-Diagramm läßt sich der Durchbruchszeitpunkt bestimmen.

Da die Länge der gewanderten Strecke vom Startpunkt bis zur Grenzfläche Mittelkammer/Anodenraum bekannt ist, läßt sich die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit und die elektrophoretische Beweglichkeit des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$-Anions berechnen.

In einer zweiten Meßreihe wurde unter den gleichen Bedingungen wie in der ersten Meßreihe statt des $H_2[Sc(NO_3)_5]$ Scandiumnitrat als Probesubstanz eingesetzt.
Die Elektrophorese wurde unter den gleichen äußeren Bedingungen und mit den gleichen Konzentrationen wie bei der ersten Versuchsreihe durchgeführt.
Der Inhalt der Anodenkammer wurde nach 30, 60, 90 und jeweils weiteren 30 Minuten auf seinen Gehalt an Sc^{3+} analysiert.

Die gefundenen Meßwerte wurden zu den Werten der ersten Meßreihe in ein Masse/Zeit-Diagramm eingetragen.

Abb. 28: Masse/Zeit-Diagramm



Elektrophorese-dauer [Min.]	210	240	270	300
µg Sc^{3+}/50 ml	8	14	40	75

In beiden Versuchsreihen wurde die Kathodenkammer durch Entnahme von Proben und anschließenden Tüpfeltests auf ihren Gehalt an Scandium überprüft.
In keinem Fall konnte Scandium im Kathodenraum nachgewiesen werden.

Als qualitatives Ergebnis der beiden Versuchsreihen kann festgehalten werden:

a) $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ wandert mit einer beachtlich hohen elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit zur Anode,

b) $Sc(NO_3)_3$ bildet mit dem Tetrahydrofuran und der Salpetersäure des Laufmittels keinen geladenen Komplex. Es kann auch nach einer Elektrophoresedauer von 540 Minuten weder im Anodenraum noch im Kathodenraum Scandium nachgewiesen werden.

Berechnet man die elektrophoretischen Beweglichkeiten der beiden eingesetzten Probenspezies, so erhält man die folgenden Werte:

Tabelle 19: effektive elektrophoretische Beweglichkeiten

Probenspezies	elektrophoret. Wanderungsgeschw. [cm/s]	elektrophoret. Beweglichkeit $\left[\frac{cm^2}{V.s}\right]$
$H_2[Sc(NO_3)_5]$	$1{,}75 \cdot 10^{-4}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$
$Sc(NO_3)_3$	0,0	0,0

Ein Vergleich der elektrophoretischen Beweglichkeiten des von MARCUS und GIVON beschriebenen und in dieser Arbeit durch Nitrat-Bestimmungen bestätigten Komplex-Anions $[Eu(NO_3)_5]^{2-}$ und des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ ergeben eine gute Uebereinstimmung.

6.8.4. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen mit $H_2[Sc(NO_3)_5]$

Das elektrophoretische Verhalten des Scandiumnitrats ähnelt sehr stark dem Verhalten der schwersten Lanthanoide.

Durch Vorversuche war bekannt, daß auch das dünnschichtchromatographische Verhalten sehr große Parallelität aufweist.

Da das elektrophoretische Verhalten von $[Eu(NO_3)_5]^{2-}$ und $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ große Uebereinstimmungen aufweist, wurden

Versuche unternommen, das Ergebnis dünnschichtchromatographisch zu überprüfen.

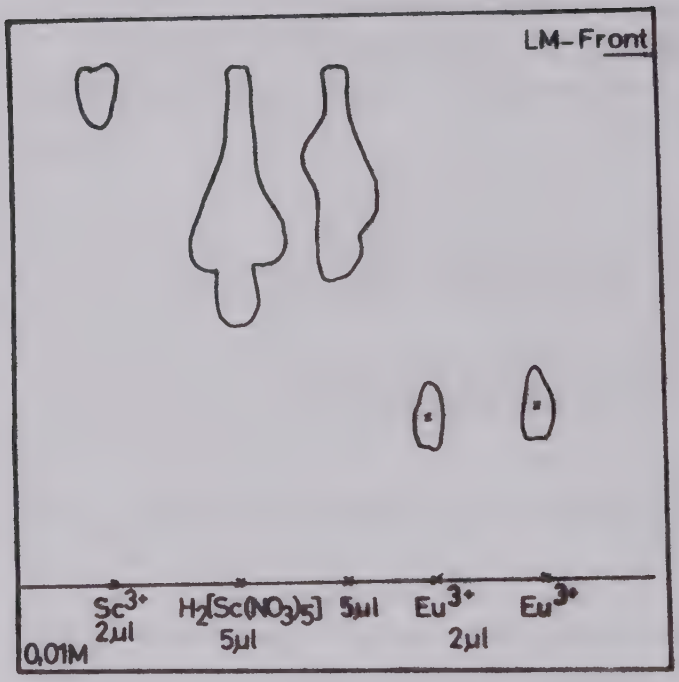
Zu diesem Zweck wurden Proben von $Sc(NO_3)_3$ und $Eu(NO_3)_3$ und $H_2[Sc(NO_3)_5]$ auf eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60 silanisiert' aufgetragen und in dem Laufmittel, bestehend aus:

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 7 ml Salpetersäure konz.

entwickelt.

Die folgende Abbildung zeigt das Dünnschichtchromatogramm.

Abb. 29: Dünnschichtchromatogramm



Während das aufgetragene $Sc(NO_3)_3$ mit der Laufmittelfront läuft, bildet sich beim $H_2[Sc(NO_3)_5]$ ein äußerst diffuser Substanzfleck, dessen R_f-Werte von 0,5 bis 0,8 reichen.

$Eu(NO_3)_3$ bildet den von der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoiden her bekannten Substanzfleck mit einem R_f-Wert von $R_f = 0,3$.

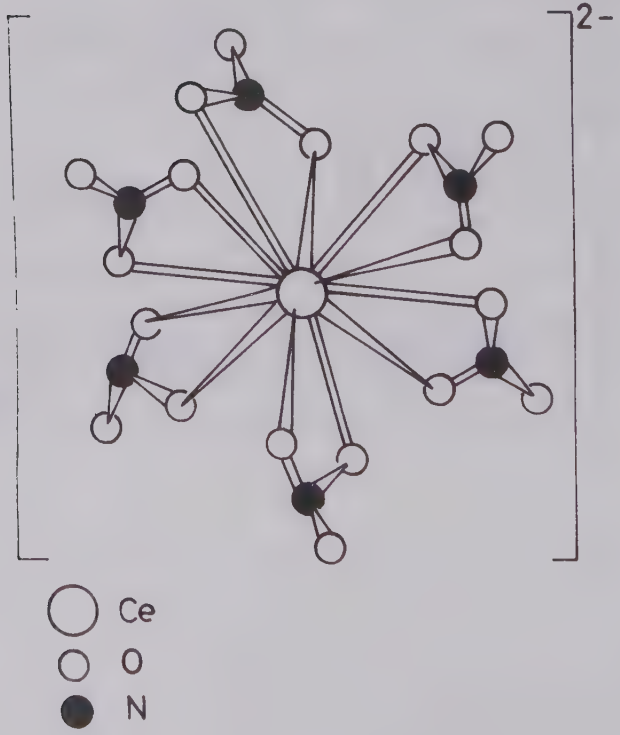
Die Ausbildung des äußerst diffusen Substanzfleckens beim $H_2[Sc(NO_3)_5]$ könnte auf der Hydrolyse des Komplexes durch Wasser beruhen, daß sich in der Kieselgelschicht der Dünnschichtplatte befindet.

Trotz einer großen Anzahl von weiteren Versuchen mit vorgetrockneten Dünnschichtplatten gelang es nur unvollständig, eine Parallele zwischen dem dünnschichtchromatographischen Verhalten des $H_2[Sc(NO_3)_5]$ und des $[Eu(NO_3)_5]^{2-}$ aufzuzeigen.

6.9. Elektrophoretische Untersuchungen mit $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$

CASELLATO et al. beschreiben in ihrer Veröffentlichung [35] den Komplex $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ und geben eine Struktur an.

Abb. 30: Struktur des $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$



Die Struktur wird gebildet aus Ammonium-Kationen und Hexanitratocerat-Anionen.

Das Hexanitratocerat-Anion wird durch sechs zweizähnig koordinierte Nitrat-Gruppen pro Cer-Atom gebildet.

Das $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ -Anion ähnelt in seiner Struktur den bisher untersuchten Anionen $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ und $[Eu(NO_3)_5]^{2-}$.

Aus diesem Grund wurde das Diammoniumhexanitratocerat als Vergleichssubstanz für die elektrophoretischen Messungen herangezogen.

6.9.1. Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit

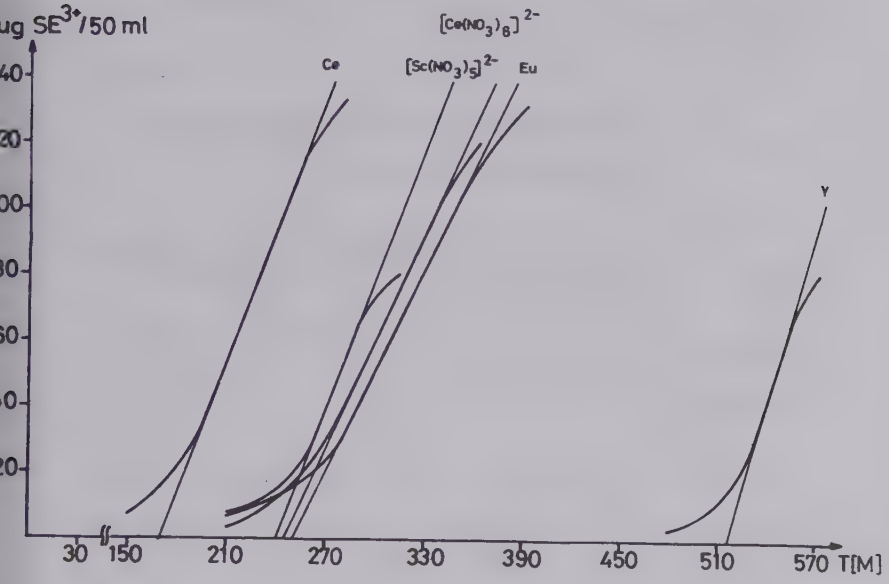
10^{-6} Mol Diammoniumhexanitratocerat, gelöst in der unten beschriebenen Leitlösung wurden in die Mittelkammer der 3-Kammer-Trennapparatur gegeben und der Elektrophorese unterworfen. Die äußeren Bedingungen waren:

Leitlösung:	100 ml Diisopropylether
	70 ml Tetrahydrofuran
	10 ml Salpetersäure konz.
Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 mA
Temperatur:	0°C
Dauer:	30 - 540 Min., jeweils um 30 Min. steigend

Der Inhalt des Anodenraums wurde nach 30, 60, 90 und jeweils weiteren 30 Minuten auf seinen Gehalt an Cer photometrisch untersucht.

Die gefundenen Meßwerte wurden in ein Masse/Zeit-Diagramm eingetragen und aus diesem Diagramm der Durchbruchszeitpunkt ermittelt.

Abb. 31: Masse/Zeit-Diagramm



Aus der Wanderungszeit und der bekannten Wanderungsstrecke konnte die effektive elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit und die elektrophoretische Beweglichkeit errechnet werden.

Tabelle 20: Effektive elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit des $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$

Substanz	effektive elektroph. Wanderungsgeschw. [cm/s]	effektive elektroph. Beweglichkeit $[\frac{cm^2}{v \cdot s}]$
$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$	$1{,}71 \cdot 10^{-4}$	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$

Der Inhalt des Kathodenraums wurde auf dessen Gehalt an Lanthanoid mittels Tüpfelanalyse untersucht. Es wurden in keinem Fall Cer-Ionen gefunden.

Die effektive elektrophoretische Beweglichkeit des $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ ähnelt der des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$, jedoch keinesfalls dem Wert für $Ce(NO_3)_3$.

Der mit Cernitrat im Laufmittel gebildete Komplex weist eine wesentlich höhere elektrophoretische Beweglichkeit auf.
Dies deutet auf die Bildung eines Komplexes hin, der eine größere negative Ladung trägt als das untersuchte $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$-Anion.

In der folgenden Tabelle sind die Wanderungsgeschwindigkeiten und die Beweglichkeiten einiger Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 21: Vergleichende Gegenüberstellung einiger Wanderungsgeschwindigkeiten und Beweglichkeiten

Substanz	effektive elektroph. Wanderungsgeschw. [cm/s]	effektive elektroph. Beweglichkeit $[\frac{cm^2}{V \cdot s}]$
$Ce(NO_3)_3$	$2{,}47 \cdot 10^{-4}$	$10{,}1 \cdot 10^{-6}$
$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$	$1{,}71 \cdot 10^{-4}$	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$
$[Sc(NO_3)_5]^{2-}$	$1{,}75 \cdot 10^{-4}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$
$Eu(NO_3)_3$	$1{,}67 \cdot 10^{-4}$	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$

6.9.2. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen

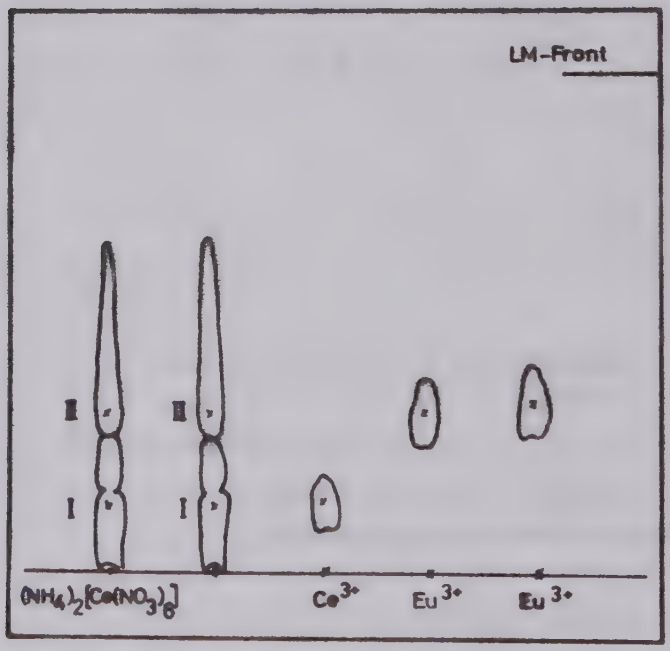
In einer dünnschichtchromatographischen Untersuchung wurde das Verhalten des $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ mit dem des $Ce(NO_3)_3$ und des $Eu(NO_3)_3$ verglichen.
Zu diesem Zweck wurden Proben der Verbindungen auf eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60 silanisiert' aufgetragen und in dem Laufmittel:

100 Diisopropylether
70 ml Tetrahydrofuran
7 ml Salpetersäure konz.

entwickelt.

Die folgende Abbildung zeigt das Dünnschichtchromatogramm.

Abb. 32:



Die Schwerpunkte der Substanzflecken wurden vermessen und die R_f-Werte bestimmt:

Tabelle 22: R_f-Werte

$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	R_f (I) = 0,13	R_f (II) = 0,31
$Ce(NO_3)_3$	R_f = 0,14	
$Eu(NO_3)_3$	R_f = 0,33	

Bemerkenswert ist die Ausbildung von zwei Substanzflecken beim aufgetragenen Diammoniumhexanitratocerat.

Der R_f-Wert (II) entspricht ziemlich genau dem des Europium-Flecks, während der R_f-Wert (I) praktisch identisch mit dem R_f-Wert des $Ce(NO_3)_3$-Flecks ist.

Der Substanzfleck (I) könnte von hydrolysiertem Diammoniumhexanitratocerat stammen, welches während des dünnschichtchromatographischen Laufs zu $Ce^{(III)}$ reduziert wurde.

Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei der dünnschichtchromatographischen Wanderung des Diammoniumhexanitratocerat-Flecks eine rasche Entfärbung von orange nach farblos stattfindet.
Dieser Farbwechsel ist typisch für die Reduktion von Ce (IV) zu Ce (III).

7. BESTIMMUNG DER NITRAT-KOORDINATIONSZAHLEN AUS ELEKTROPHORETISCHEN MESSUNGEN

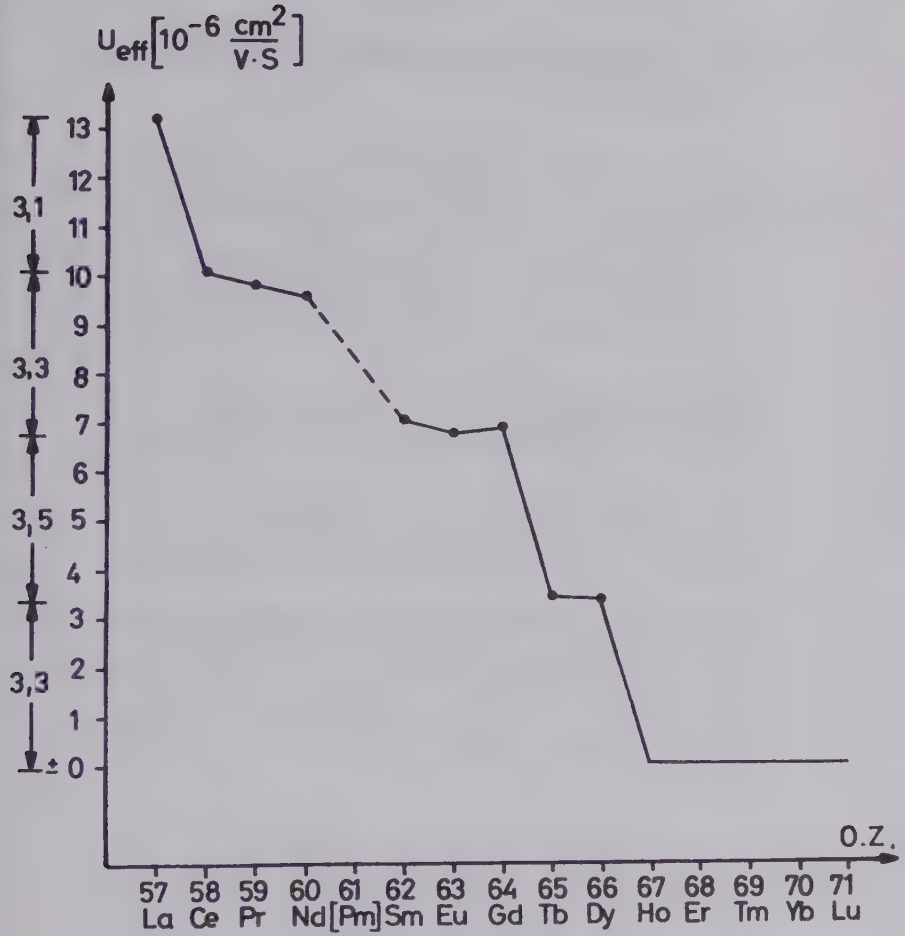
7.1. Beweglichkeitskurven der Lanthanoide

Die Ablenkungselektrophorese, die Säulenelektrophorese und die Elektrophorese im 3-Kammer-Trennrohr zeigten ein gemeinsames Ergebnis: bei Verwendung des Laufmittelgemisches, bestehend aus Diisopropylether/Tetrahydrofuran/konz. Salpetersäure, tritt bei allen oben genannten Methoden eine Wanderung der eingesetzten Lanthanoide entweder zur Anode ein, oder sie verhalten sich elektrophoretisch neutral wie die schwersten der Elemente.

Die Bestimmung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten im 3-Kammer-Trennrohr ergab für die einzelnen Lanthanoide unterschiedliche elektrophoretische Beweglichkeiten.

Abbildung 33 zeigt ein Diagramm, in dem die elektrophoretischen Beweglichkeiten der Lanthanoide gegen die Ordnungszahlen im Periodensystem der Elemente aufgetragen sind.

Abb. 33: Elektrophoretische Beweglichkeiten der Lanthanoiden



Beachtenswert ist das stufenförmige Abfallen der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten von Lanthan nach Lutetium.

7.2. Ermittlung der elektrophoretischen Beweglichkeitsänderungen

R. LUNDQUIST und W. PREETZ beschreiben in ihren Veröffentlichungen [36,37] einen ähnlichen Kurvenverlauf und weisen darauf hin, daß die stufenförmige Aenderung der Beweglichkeiten auf einer Aenderung der Ligandenzahl und der Ladung des wandernden Komplexes beruht.

Wendet man diese Erkenntnisse auf die in dieser Arbeit gemessenen Beweglichkeitskurven an, so ergibt sich, daß zwischen den Elementen La und Ce bzw. Ce und Eu jeweils eine Aenderung der Ligandenzahl, verbunden mit einer Aenderung der Ladung des Komplexes stattgefunden hat.

Berechnet man die 'Stufenhöhe' der Beweglichkeitsänderung, die durch einen Aenderungsvorgang in der Ligandenzahl bzw. der Ladungszahl des Komplexes hervorgerufen wird, so ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 23: Stufenförmige Aenderung der elektrophoretischen Beweglichkeiten

Stufe:	La - Ce	Ce - Eu	Eu - Tb	Tb - Ho	$\bar{\Delta}\,u$
Δu_{eff}:	$3{,}1\cdot10^{-6}$	$3{,}3\cdot10^{-6}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$	$3{,}3\cdot10^{-6}$	$3{,}3\cdot10^{-6}$

Um eine Aussage machen zu können, welche effektive elektrophoretische Beweglichkeitsänderung durch eine Aenderung der NO_3^--Ligandenzahl des Komplexes hervorgerufen wird, wurden die Anionen $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ und $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ als Vergleichssubstanzen herangezogen.

Es wurden folgende effektive elektrophoretischen Beweglichkeiten gemessen:

Tabelle 24: Effektive elektrophoretische Beweglichkeiten

Substanz	eff. elektroph. Beweglichk. $[\frac{cm^2}{v \cdot s}]$
$[Sc(NO_3)_5]^{2-}$	$7{,}2 \cdot 10^{-6}$
$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$

7.3 Bestimmung der Nitrat-Ligandenzahl

Berechnet man die Aenderung der effektiven Beweglichkeit, die durch einen NO_3^--Liganden bzw. durch eine Ladungsänderung hervorgerufen wird, so ergibt sich folgendes Ergebnis:

$$NO_3^- \;\hat{=}\; e_o \;\hat{=}\; \Delta u_{eff} = 3{,}3 - 3{,}5 \cdot 10^{-6} \left[\frac{cm^2}{v \cdot s}\right]$$

e_o = Elementarladung = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ As

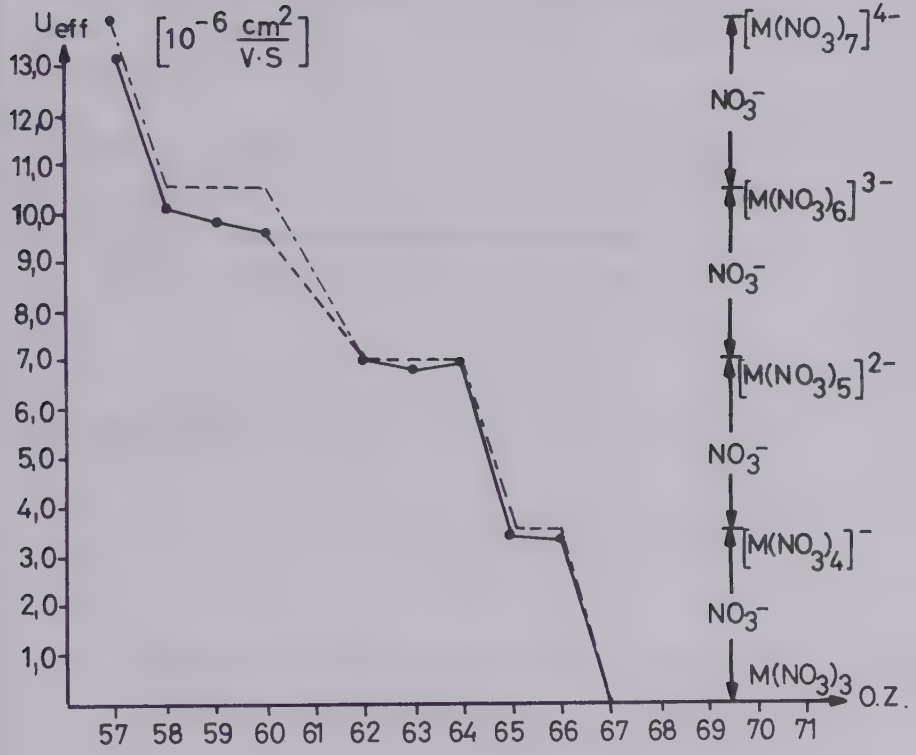
Die errechnete Aenderung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeit gilt nur für die in dieser Arbeit beschriebene Methode und unter Einhaltung konstanter äußerer Bedingungen. Wendet man das obige Ergebnis auf die gemessene Kurve der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe an, so erhält man folgende Nitrat-Ligandenzahlen:

Tabelle 25: Nitrat-Koordinationszahlen, bestimmt aus elektrophoretischen Messungen

Element:	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
elektroph. Bewegl.:	13,2	10,1	9,8	9,6	-	7,0	6,8	6,9	3,4	3,3	-	-	-	-	-
NO_3^--Lig.-zahl:	6,8	5,9	5,8	5,7	-	5,0	4,9	5,0	3,2	3,9	3	3	3	3	3

Im folgenden Diagramm wurde der gemessenen Beweglichkeitskurve eine aus Eichmessungen berechnete Kurve gegenübergestellt.

Abb. 34: Beweglichkeitskurve



Beide Kurven weisen einen deutlichen Zusammenhang auf.

Die durch elektrophoretische Messungen ermittelte Nitrat-Ligandenzahl kann nunmehr zur Kontrolle und Absicherung der durch photometrische Nitrat-Bestimmung ermittelten Nitrat-Ligandenzahl dienen.

7.4. Gegenüberstellung der photometrisch und elektrophoretisch bestimmten Nitrat-Ligandenzahlen

Eine Gegenüberstellung der photometrisch und elektrophoretisch bestimmten Werte zeigt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 26: Gegenüberstellung der photometrisch und elektrophoretisch bestimmten NO_3^--Ligandenzahlen

Element:	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
photom.	6,7	5,8	5,7	5,8	-	5,2	5,1	5,0	4,2	3,9	3,3	3,2	2,9	2,9	2,8
elektro-phoret.	6,8	5,9	5,8	5,7	-	5,0	4,9	5,0	3,9	3,9	3	3	3	3	3
: NO_3^-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,2	0,2	0,0	0,3	0,0	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2

Die Werte der photometrischen Bestimmung der Nitrat-Ligandenzahl und der elektrophoretischen Bestimmung zeigen eine gute Korrelation.

8. ELEKTROPHORETISCHE UNTERSUCHUNGEN MIT YTTRIUM

Nach der elektrophoretischen Untersuchung der Lanthanoide soll im nachfolgenden Kapitel das Verhalten des Elements Yttrium untersucht werden.

Die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan kommen in der Natur vergesellschaftet mit den Lanthanoiden vor. Yttrium wird hauptsächlich zusammen mit den schweren Lanthanoiden in Form der Yttererden gefunden.

Diese enge Beziehung zwischen den Lanthanoiden und Yttrium verlangt nach einer Einbeziehung des Yttriums in die elektrophoretischen Untersuchungen.

Bei dünnschichtchromatographischen Untersuchungen an Yttererden wurde beobachtet, daß Yttrium ein ähnliches dünnschichtchromatographisches Verhalten zeigt, wie die Elemente Dysprosium und Holmium.

8.1. Photometrische Yttrium-Bestimmung

Die photometrische Yttrium-Bestimmung wurde nach dem Verfahren von S.B. SAVIN mit Arsenazo III durchgeführt [38,39].

Arsenazo III gibt mit Yttrium einen grünen Farbkomplex, der zur photometrischen Bestimmung herangezogen werden kann.

8.1.1. Aufstellung der Eichkurve

Jeweils 5, 10, 15, 20, 40 und 60 µg Y^{3+} wurden in einen 50 ml Meßkolben gegeben und mit 10 ml Pufferlösung und 1 ml Reagenzlösung versetzt. Nach dem Auffüllen des Meßkolbens mit dest. Wasser betrug der pH-Wert pH = 3.

Die Lösungen wurden bei einer Wellenlänge von λ = 665 nm mit dem Photometer ZEISS ELKO II gegen eine Blindlösung vermessen. Die Schichtdicke betrug 1 cm.

Folgende Lösungen wurden verwendet:

Reagenzlösung: 0,1%ige Lösung von Arsenazo III in Wasser

Pufferlösung: 82,1 ml Glykokoll-Lösung 0,1 M (7,51 g Glykokoll + 5,84 g Natriumchlorid im Liter)
+ 17,9 ml Salzsäure 0,1 N

Folgende Extinktionen wurden gemessen:

Tabelle 27: Meßwerte für die Yttrium-Eichkurve

Konz.	5	10	15	20	40	60	µg Y^{3+}/50 ml
Ext.	0,044	0,089	0,120	0,168	0,348	0,516	
s%	3,6	1,6	1,4	1,0	0,6	0,6	

Die Extinktionen sind Mittelwerte aus 20 Einzelmessungen.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurden die Extinktionen von zwanzig Blindwerten gemessen.
Für die Nachweisgrenze ergibt sich folgender Wert:

$$\underline{E} = 3 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B + \bar{E}_B$$

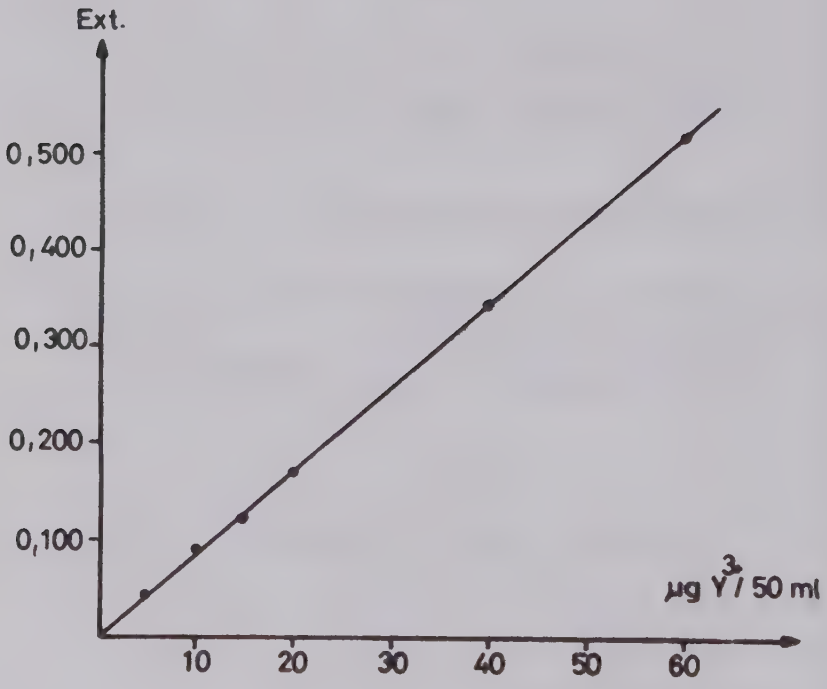
$$\underline{E} = 4{,}2426 \cdot 6{,}99 \cdot 10^{-4} + 0{,}0132$$

$$\underline{E} = 0{,}016$$

Daraus ergibt sich eine Grenzkonzentration von

$$\underline{c} = 2{,}0 \text{ µg } Y^{3+}/50 \text{ ml}$$

Abb. 35: Eichkurve der photometrischen Yttrium-Bestimmung nach S.B. SAVIN



8.2. Bestimmung der effektiven elektrophoretischen Beweglichkeit

Im nachfolgend beschriebenen Versuch wurden 10^{-6} Mol Yttriumnitrat in die bereits beschriebene 3-Kammer-Trennapparatur gegeben und der Elektrophorese unterworfen.

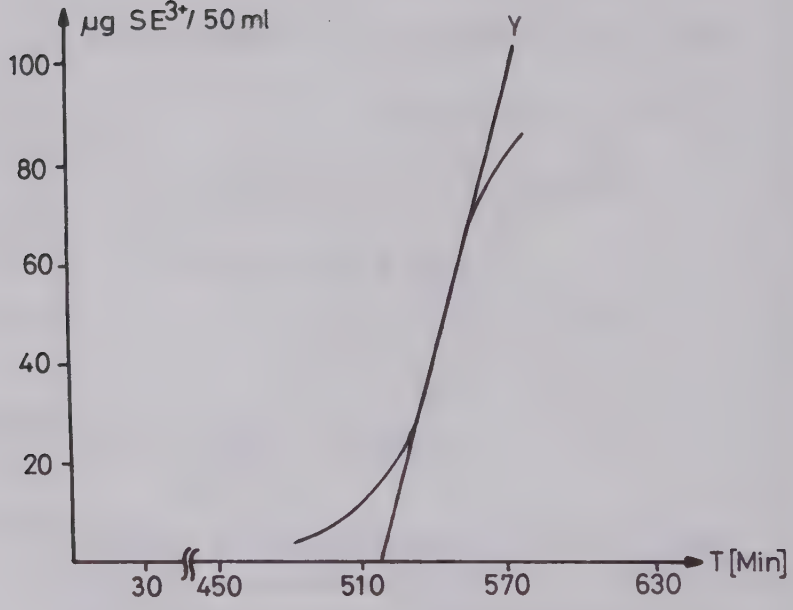
Die äußeren Bedingungen waren:

Leitlösung:	100 ml Diisopropylether
	70 ml Tetrahydrofuran
	10 ml Salpetersäure konz.
Spannung:	500 V
Stromstärke:	4 mA
Temperatur:	0°C
Dauer:	30 - 540 Min., jeweils um 30 Min. steigend

Der Inhalt der Anodenkammer wurde nach 30, 60, 90 und jeweils weiteren 30 Minuten auf den Gehalt an Yttrium nach dem Verfahren von S.B. SAVVIN photometrisch untersucht.

Die gefundenen Yttrium-Meßwerte wurden in ein Masse/Zeit-Diagramm eingetragen.

Abb. 36: Masse/Zeit-Diagramm der Yttrium-Elektrophorese



Elektrophoresedauer [Min.]	480	510	540	570
µg Y^{3+}/50 ml	4	11	44	82

Aus dem Masse/Zeit-Diagramm läßt sich der Durchbruchszeitpunkt bestimmen.

Da die Länge der gewanderten Strecke vom Startpunkt bis zur Grenzfläche Mittelkammer/Anodenraum bekannt ist, läßt sich die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit und die elektrophoretische Beweglichkeit des wandernden Yttrium-Komplexes bestimmen.

Es ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 28: Effektive elektrophoretische Beweglichkeit des Yttriums

Element	Wanderungsstr. [cm]	Zeit [Min.]	Zeit [s]	Wanderungsgeschw. [cm/s]	Beweglichkeit U_{eff} [$\frac{cm^2}{v \cdot s}$]
Y	2,52	515	30900	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$

In der Versuchsreihe wurde die Kathodenkammer durch Entnahme von Proben und anschließendem Tüpfeltest auf ihren Gehalt an Yttrium überprüft.

In keinem Fall konnte Yttrium im Kathodenraum nachgewiesen werden.

Als Ergebnis der Versuchsreihe kann festgehalten werden:

a) Yttrium wandert unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zur Anode. Die wandernde Spezies trägt folglich eine negative Ladung.

b) Das eingesetzte $Y(NO_3)_3$ bildet mit dem Tetrahydrofuran und der Salpetersäure des Migrationsmediums einen geladenen Komplex. Die effektive elektrophoretische Beweglichkeit des Yttrium-Komplexes ist mit der Beweglichkeit, die die Komplexe der Elemente Terbium und Dysprosium besitzen, vergleichbar. Daraus ergibt sich, daß es sich bei dem wandernden Yttrium-Komplex um einen einfach negativ geladenen, vier Nitrat-Reste enthaltenden Komplex handelt.

8.3. Dünnschichtchromatographische Untersuchung

Da das elektrophoretische Verhalten von Yttrium, Terbium und Dysprosium große Uebereinstimmung aufweist, wurde der Versuch unternommen, das Ergebnis dünnschichtchromatographisch zu überprüfen.

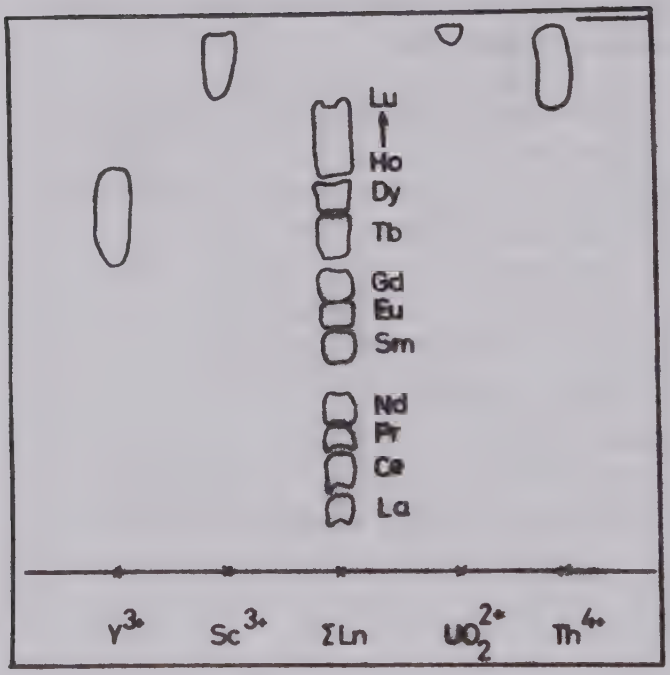
Zu diesem Zweck wurden Proben von $Y(NO_3)_3$, Sc^{3+}, UO_2^{2+}, Th^{4+} und der Summe aller Lanthanoide auf eine Dünnschichtplatte 'Kieselgel 60 silanisiert' aufgetragen und in einem Laufmittel, bestehend aus:

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 7 ml Salpetersäure konz.

entwickelt.

Die folgende Abbildung zeigt das Dünnschichtchromatogramm:

Abb. 37: Dünnschichtchromatogramm



Während das aufgetragene Sc^{3+} und das UO_2^{2+}-Ion mit der Laufmittelfront laufen, bildet das aufgetragene $Y(NO_3)_3$ einen Substanzfleck, dessen R_f-Wert bei R_f = 0,65 liegt.

Die Substanzflecken der Elemente Terbium und Dysprosium zeigen ähnliche R_f-Werte.
Das dünnschichtchromatographische Verhalten des Yttriums zeigt, ähnlich wie das elektrophoretische Verhalten, eine große Uebereinstimmung mit dem Verhalten der Elemente Terbium und Dysprosium.

9. TABELLE ALLER ELEKTROPHORETISCHER MESSWERTE

In der nachfolgenden Tabelle sind die elektrophoretischen Meßwerte aller vermessenen Spezies aufgeführt.

Für die Elemente Ho - Lu konnten keine Wanderungsgeschwindigkeiten und effektiven Beweglichkeiten angegeben werden, da nach 24 Stunden Elektrophoresedauer keine Wanderung festgestellt werden konnte.

Die effektive elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit wird daher für diese Elemente als unendlich klein angesehen.

Diese Annahme dient als Arbeitsgrundlage bei allen Strukturbetrachtungen.

Tab. 29: Elektrophoretische Messwerte

Element	Wanderungsstr. [cm]	Zeit [Min]	Zeit [s]	Wanderungsgeschw. [cm/s]	Feldst. [V/cm]	Beweglichk. u_{eff} [$\frac{cm^2}{V \cdot s}$]
La	2,52	130	7800	$3,23 \cdot 10^{-4}$	24,4	$13,2 \cdot 10^{-6}$
Ce	2,52	170	10200	$2,47 \cdot 10^{-4}$	24,4	$10,1 \cdot 10^{-6}$
Pr	2,52	175	10500	$2,40 \cdot 10^{-4}$	24,4	$9,8 \cdot 10^{-6}$
Nd	2,52	180	10800	$2,33 \cdot 10^{-4}$	24,4	$9,6 \cdot 10^{-6}$
Sm	2,52	245	14700	$1,71 \cdot 10^{-4}$	24,4	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Eu	2,52	255	15300	$1,67 \cdot 10^{-4}$	24,4	$6,8 \cdot 10^{-6}$
Gd	2,52	250	15000	$1,68 \cdot 10^{-4}$	24,4	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Tb	2,52	500	30000	$8,5 \cdot 10^{-5}$	24,4	$3,4 \cdot 10^{-6}$
Dy	2,52	510	30600	$8,2 \cdot 10^{-5}$	24,4	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Ho	2,52	1440	86400		24,4	
Er	2,52				24,4	
Tm	2,52				24,4	
Yb	2,52				24,4	
Lu	2,52				24,4	
$[Sc(NO_3)_5]^{2-}$	2,52	240	14400	$1,75 \cdot 10^{-4}$	24,4	$7,2 \cdot 10^{-6}$
$[Ce(NO_3)_6]^{2-}$	2,52	245	14700	$1,71 \cdot 10^{-4}$	24,4	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Y	2,52	515	30900	$8,1 \cdot 10^{-5}$	24,4	$3,2 \cdot 10^{-6}$

10. VERSUCHE, DIE SALPETERSAEURE IM MIGRATIONSMEDIUM DURCH LITHIUMNITRAT ZU ERSETZEN

Verschiedene Autoren beschreiben Versuche, die Salpetersäure im Laufmittel bei der dünnschichtchromatographischen und hochdruckflüssigkeitschromatographischen Trennung der Lanthanoide durch die Verwendung von Lithiumnitrat ganz oder teilweise zu ersetzen [66].

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, den Salpetersäureanteil der Leitlösung durch einen äquivalenten Gehalt an Lithiumnitrat zu ersetzen.

Dieser Versuch mißlang jedoch, da die berechnete Menge an Lithiumnitrat sich nicht in der vorgegebenen Menge der anderen Leitlösungskomponenten löst.

In einem weiteren Versuch wurde zu einem Laufmittelgemisch, bestehend aus:

100 ml Diisopropylether,
70 ml Tetrahydrofuran
und 7 ml Salpetersäure konz.

Lithiumnitrat zugesetzt.
In dem vorgegebenen Volumen des Laufmittels lösten sich bei Raumtemperatur 1,7 g Lithiumnitrat.

Dieses, mit Lithiumnitrat versetzte Laufmittel wurde in der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide und zur Untersuchung des elektrophoretischen Verhaltens eingesetzt.

Folgende Effekte wurden beobachtet:

1) Bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide wurde nach Zusatz von Lithiumnitrat zum Laufmittel eine Verbesserung der Fleckform und -schärfe bei gleichzeitiger geringfügiger Abnahme der R_f-Werte festgestellt.

2) Bei der Untersuchung des elektrophoretischen Verhaltens der Lanthanoide wurde nach Zusatz von Lithiumnitrat zur Leitlösung ein Anstieg der Stromstärke auf das Doppelte des ursprünglichen Wertes beobachtet.
Wurde die ursprüngliche Stromstärke durch Verringerung der angelegten Spannung wieder eingestellt, so konnte bei den elektrophoretischen Beweglichkeiten der Lanthanoide eine geringfügige Abnahme beobachtet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Zusatz von Lithiumnitrat zum Laufmittel bzw. zur Leitlösung keinen erheblichen Vorteil gegenüber der Verwendung der $LiNO_3$-freien Lösung bietet.

11. ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit wurde der Nitratgehalt der Substanzzonen bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide mit dem Laufmittelsystem Diisopropylether/Tetrahydrofuran/Salpetersäure konz. untersucht.

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, daß sich bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der Lanthanoide Nitrato-Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung ausbilden.

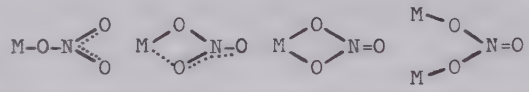
Es wurde die Anzahl der in den Nitrato-Komplexen der verschiedenen Lanthanoide enthaltenen Nitrat-Reste ermittelt.

Diese Aussage wurde durch Anwendung von photometrischen, dünnschichtchromatographischen und elektrophoretischen Methoden gewonnen und abgesichert.

Zu den wichtigsten Liganden mit Sauerstoff-Donoratomen zählen Oxoanionen, wie das NO_3^--Anion.
Strukturell sind Komplexe mit diesen Liganden oft sehr vielgestaltig, da diese Liganden mehrere Koordinationsmöglichkeiten besitzen.

Bei den Nitrat-Ionen kennt man vier Koordinationsmöglichkeiten. Untersuchungen an sehr vielen Nitrato-Komplexen ergaben eine Bevorzugung der symmetrischen, zweizähnigen Struktur von der einzähnigen Variante, die als weniger häufige Alternative auftrat [68].

Bei der Koordination des Nitrat-Anions NO_3^- an ein Metall werden verschiedene Koordinationsmöglichkeiten beobachtet:

Geometrie:		
Beschreibung:	einzähnig	einzähnig zweizähnig verbrückt

Bei Lanthanoid-Komplexen sind Koordinationszahlen von >6 am häufigsten.
Es gibt nur wenige Lanthanoid-Komplexe mit eindeutig gesicherter Koordinationszahl 6.
Von vielen Komplexen, die so formuliert werden können, ist bekannt, daß Lösungsmittelmoleküle als Liganden gebunden sind, wodurch die üblichen Koordinationszahlen 7, 8 und 9 zustandekommen.

Die Lanthanoid-Ionen sind recht groß (Radien: 0,93 - 1,15 Å) verglichen mit denen der eigentlichen Uebergangs-

elemente (z.B. Cr^{3+} und Fe^{3+} mit Radien von 0,65 - 0,70 Å), was die elektrostatischen Anziehungskräfte verringert.

Als Folge der Lanthanoiden-Kontraktion sind in der Reihe La - Lu Wechsel der Koordinationszahlen zu erwarten.

Die vorliegenden Ergebnisse, betreffend die Anzahl der Nitrat-Reste in den Lanthanoid-Nitrato-Komplexen, zeigen bei einigen Elementen eine gute Uebereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen [33, 52, 62].

Bei den leichteren Lanthanoiden wurden höhere Nitratgehalte gefunden, als von den anderen Autoren angegeben werden.

K. POST geht in seiner Arbeit [62] davon aus, daß die Summe aus koordinativ gebundenen Nitrat- und THF-Molekülen für alle Lanthanoid-Komplexe konstant bei zehn liegt. Die angegebene Nitrat-Koordinationszahl konnte für das Element Lutetium in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.
Für die Elemente Cer und Europium wurden in der vorliegenden Arbeit Nitrat-Koordinationszahlen gefunden, die um eins höher liegen, als in der oben genannten Arbeit. Die höheren Nitratgehalte werden durch das

elektrophoretische Verhalten der Nitrato-Komplexe bestätigt und abgesichert.
Y. MARCUS und M. GIVON formulieren die Bildung von Lanthanoid-Nitrato-Komplexen folgender Zusammensetzung:

$$M(NO_3)_3 + p\ NO_3^- \rightleftharpoons [M(NO_3)_{3+p}]^{p-}$$

Dabei werden die p-Werte für die Elemente Europium und Ytterbium mit p = 2 und für Lanthan mit p = 4 angegeben [33].

L. KOMISSAROVA und G. PUSKINA beschreiben in ihrer Veröffentlichung die Darstellung der Pentanitratoscandiumsäure $H_2[Sc(NO_3)_5]$ [32].
Diese Pentanitratoscandiumsäure entspricht ebenso den von MARCUS und GIVON beschriebenen Nitrato-Komplexen, wie das von A. NOYES et al. und U. CASELLATO et al. beschriebene Ammoniumhexanitratocerat $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ [35, 60].

Durch Röntgen-Struktur-Analyse wurde der Aufbau der Verbindung $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ aufgeklärt.
Die Struktur wird aus Ammonium-Kationen und Hexanitratocerat-Anionen gebildet. Diese werden durch zweizähnige Koordination von sechs Nitrat-Resten an jedem Cer-Atom gebildet.

Röntgenbeugungsuntersuchungen an konzentrierten $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$-Lösungen zeigen, daß Cer in der Koordinationszahl 12 vorliegt mit einer durchschnittlichen Ce - O Distanz von 2,85 Å und einer durchschnittlichen N - O Distanz von 1,35 Å [35].

E. KRISS und Z. SHEKA beschreiben die Eigenschaften von Seltenen Erd-Ionen in 13 molarer Salpetersäure und finden, daß, abhängig von dem jeweiligen Element, die Lanthanoide vorwiegend als anionische Komplexe (La, Pr, Nd) oder als neutrale Moleküle (Yb) vorliegen [52].

Dieses Ergebnis widerspricht im Falle des Ytterbiums den Erkenntnissen von MARCUS und GIVON, die eine Verbindung der Zusammensetzung $[Yb(NO_3)_5]^{2-}$ postulieren.

Die Exsistenz dieser Verbindung konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden, vielmehr wurde die von KRISS und SHEKA beobachtete Bildung von neutralen Spezies im Falle des Ytterbiums bestätigt.

Durch Zugabe von Lanthanoid-Nitraten zu tetrahydrofuran- und salpetersäure-haltigen Lösungsmittelgemischen bildet sich in Abhängigkeit von der Ordnungszahl der eingesetzten Elemente ein Komplex, der eine bestimmte Zahl von Tetrahydrofuranmolekülen in der Solvathülle besitzt und von Nitrationen umgeben ist [61].

Mit zunehmender Ordnungszahl werden mehr Tetrahydrofuranmoleküle in die Solvathülle eingebaut, was mit dünnschichtchromatographischen, säulenchromatographischen und elektrophoretischen Beobachtungen übereinstimmt.

Der verstärkte Einbau von Tetrahydrofuranmolekülen in den Komplex bewirkt eine zunehmende Hydrophobie.

Die Komplexbildung der Seltenen Erden mit Nitratgruppen und koordinationsfähigen Verbindungen wurde von I. ABRAHAMER und Y. MARCUS untersucht [28].
Sie fanden, daß Lanthanoide sowohl inner- als auch outersphere Nitrato-Komplexe bilden können.
Als bestimmende Größe für die Bildung einer der beiden Komplexe wird die Konkurrenz zwischen Wassermolekülen und anderen Liganden um einen Koordinationsplatz angesehen.

In ihrer Veröffentlichung unterstreichen ABRAHAMER und MARCUS die Bedeutung des Wassermoleküls als Ligand, indem sie es mit dem Nitration auf die gleiche Stufe der Komplexbildungsstärke stellen.

Die Koordinationszahl der Lanthanoide ist nur in wenigen Fällen mit 6 anzusehen und in der Regel ist sie wesentlich größer.

Dies ist eine Konsequenz der relativ großen Ausdehnung der Lanthanoid-Ionen.
Nicht zuletzt sind zwei Fakten zu beachten, die auf einer Vielzahl von untersuchten Ergebnissen basieren [66]:

1) Aenderungen in der Koordinationszahl für ein gegebenes Lanthanoid-Ion oder für eine Serie von Lanthanoid-Ionen der gleichen Ladung werden eher durch räumliche Anordnung der Liganden als durch deren chemische Eigenschaften bestimmt.

2) Aus Lösungen bestimmte Koordinationszahlen können - und tuen es gewöhnlich - sich unterscheiden von Koordinationszahlen in einem Kristall, der von dem selben Lanthanoid-Ion und den selben Liganden gebildet wird.
Exakte Daten über Koordinationszahlen und Molekülstruktur sind nur aus Kristallen erhältlich.
Daten aus Lösungen dürfen im Normalfall nur als Näherung angesehen werden.

Yttrium-Komplexe unterscheiden sich von den Lanthanoid-(III)-Komplexen nur in jenen Eigenschaften, die auf dem Vorhandensein einer unvollständig besetzten 4 f-Schale

beruhen, z.B. in magnetischen Eigenschaften. Yttrium-Komplexe mit einem gegebenen Liganden sind sonst mit den entsprechenden Komplexen des Dy^{3+} und des Ho^{3+} vergleichbar.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anzahl der koordinierten Nitrat-Liganden in den Nitrato-Komplexen der verschiedenen Seltenen Erden bestimmt.

Es wurde ein starker Abfall der Nitrat-Koordinationszahlen von Lanthan nach Lutetium beobachtet.
Mit steigendem Ionenradius überwiegt die Tendenz zur Ausbildung von anionischen Lanthanoid-Nitrato-Komplexen variierender Zusammensetzung.
K. POST gibt für die Summe der Koordinationszahlen von Nitrat- und Tetrahydrofuran-Molekülen bei den Lanthanoiden die Zahl 10 an [62].

Da die Tetrahydrofuran-Koordinationszahlen der untersuchten Lanthanoid-Komplexe mit denen in dieser Arbeit angewandten Methoden nicht bestimmt werden können, wird die folgende Tabelle unter der Arbeitshypothese aufgestellt, daß die Lanthanoide die Koordinationszahl 10 in ihren Komplexen besitzen.

Tabelle 30: Koordinationszahlen von Nitrat- und Tetrahydrofuran-Molekülen bei Lanthanoid-Komplexen

Element	$K_{NO_3^-}$	K_{THF}	$K_{Ges.}$
La	7	3	10
Ce	6	4	10
Pr	6	4	10
Nd	6	4	10
[Pm]	-	-	-
Sm	5	5	10
Eu	5	5	10
Gd	5	5	10
Tb	4	6	10
Dy	4	6	10
Ho	3	7	10
Er	3	7	10
Tm	3	7	10
Yb	3	7	10
Lu	3	7	10

Nach D. KEPERT sollten die Komplexe mit der Koordinationszahl 10 die folgende Struktur besitzen [63].

Abb. 38: Struktur von $[M(unident)_{10}]$-Komplexen

Die von MIEKELEY und deALLELUIA vertretene Auffassung [64], daß der Masseneffekt bei ähnlich gebauten oder homologen Verbindungen nur eine geringe Bedeutung für die elektrophoretische Beweglichkeit besitzt, während die Ausbildung von geladenen Komplexen von großer Bedeutung für das elektrophoretische Verhalten der wandernden Spezies ist, konnte bestätigt werden.

Die gefundenen Ergebnisse stützen die von E. OHYOSHI [45] und R. LUNDQUIST [36] gemachte Aussage, daß bei ähnlich strukturierten Spezies die elektrophoretische Beweglichkeit proportional zur Ladung des Teilchens ist und daß die Ladung der dominierende Faktor beim elektrophoretischen Verhalten der Spezies ist.

Die ermittelte Stufenkurve der elektrophoretischen Beweglichkeit der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe bestätigt die von R. LUNDQUIST und W. PREETZ aufgeführten Ergebnisse [36, 37].

Die in dieser Arbeit für die Lanthanoid-Nitrato-Komplexe gefundenen elektrophoretischen Beweglichkeiten liegen bei $u_{eff} = 10^{-5} - 10^{-6}$ cm² . V^{-1}.s^{-1} gegenüber von Beweglichkeiten von $u_{eff} = 10^{-4}$ cm² . V^{-1}.s^{-1} für die unkomplexierten Lanthanoid-Kationen [55].

Die von A. KLEMM [59] und F.A. LINDEMANN [58] aufgestellte Beziehung zwischen den elektrophoretischen Beweglichkeiten und den Massen zweier wandernder Spezies

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

konnte experimentell nicht bestätigt werden.

Dies kann als weitere Bestätigung der von MIEKELEY und deALLELUIA beschriebenen und in der vorliegenden Arbeit bestätigten Auffassung angesehen werden, daß der Masseneffekt bei ähnlich gebauten oder homologen Verbindungen nur eine geringe Bedeutung für das elektrophoretische Verhalten besitzt, während die Ausbildung von geladenen Komplexen von größter Bedeutung für das elektrophoretische Verhalten der wandernden Spezies ist.

Die Zugabe von Fremdsalzen oder Leitelektrolyten zum Migrationsmedium wurde mit Lithiumnitrat untersucht.

Die Zugabe von Lithiumnitrat zur Leitlösung bewirkt eine geringfügige Abnahme der elektrophoretischen Beweglichkeiten der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe durch Erhöhung der Viskosität des Migrationsmediums.

Die Messung der elektroosmotischen Strömung wurde durch die Verwendung von Kobalt-(II)-Nitrat als Probesubstanz vorgenommen.
Es konnte weder bei den dünnschichtelektrophoretischen noch bei den ablenkungselektrophoretischen Messungen eine merkliche elektroosmotische Strömung festgestellt werden.

Kobalt-(II)-Nitrat wurde als Testsubstanz gewählt, da es unter den vorgegebenen Bedingungen sich sowohl dünnschichtchromatographisch als auch elektrophoretisch inert verhält und somit eine ideale Testsubstanz darstellt.

12. ZUSAMMENFASSUNG

1.) In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren erarbeitet und Methoden getestet, um Nitratgehalte in gewanderten Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden zu bestimmen.

2.) Zu diesem Zweck wird zunächst nach der besten Methode der Probenahme und der Aufbereitung des gewonnenen Probenmaterials gesucht.

3.) Die quantitative Bestimmung des Nitratgehalts erfolgt durch UV-spektrometrische Methoden. Hierzu wird eine entsprechende Eichkurve erstellt und die Wiederfindungsraten für Nitratmengen auf der Dünnschichtplatte bestimmt.

4.) Die Wiederfindungsraten betragen, je nach aufgetragenem Element, 95 - 96,5%.
Die relative Standardabweichung der UV-spektrometrischen Nitrat-Bestimmung beträgt 1 - 3%.

5.) Durch Bestimmung der Nitratgehalte in gewanderten Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden - bei genauer Kenntnis der aufgetragenen S.E.-Menge - wird die Nitrat-Koordinationszahl ermittelt.

6.) Störungen der UV-spektrometrischen Nitrat-Bestimmung durch organische Laufmittelkomponenten werden untersucht und diskutiert.

7.) Die photometrische Nitrat-Bestimmung nach HLUCHAN und MAYER wird auf ihre Verwendbarkeit untersucht, eine Eichkurve aufgestellt und die relative Standardabweichung und Nachweisgrenze bestimmt.

8.) Der Nitrat-Gehalt gewanderter Substanzflecken der dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden wird nach dem o.g. Verfahren bestimmt und die Nitrat-Koordinationszahlen ermittelt.
Bei allen dünnschichtchromatographischen Trennungen wird ein Laufmittelgemisch, bestehend aus Diisopropylether, Tetrahydrofuran und konz. Salpetersäure angewendet.

9.) Die aus UV-spektrometrischen und photometrischen Messungen ermittelten Nitrat-Koordinationszahlen werden vergleichend gegenübergestellt und diskutiert.

10.) Die photometrisch ermittelten Nitrat-Ligandenzahlen betragen für die Komplexe der Elemente La = 6,7; Ce, Pr, Nd = 5,9 - 5,7; Sm, Eu, Gd = 5,2 - 5,0 und für Tb, Dy = 4,2 bzw. 3,9. Für die Elemente Ho bis Lu ergeben sich Nitrat-Koordinationszahlen von $k_{NO_3^-}$ = 3,2 - 2,8.

11.) Dünnschichtelektrophoretische Arbeitsweisen und Methoden werden untersucht und mit Ergebnissen aus papierelektrophoretischen Messungen verglichen.

Ziel der Untersuchungen ist eine Uebertragung von papierelektrophoretischen Ergebnissen auf die Dünnschicht-Elektrophorese.

12.) Verschiedene Komplexbildner werden in wässriger Lösung auf ihre Verwendbarkeit als Migrationsmittel für die Dünnschicht-Elektrophorese untersucht.

13.) Organische Migrationsmedien werden auf ihre Verwendbarkeit in der Dünnschicht-Elektrophorese untersucht. Es zeigt sich, daß die verwendete DESAGA-Trennkammer 'DESAPHOR' für Arbeiten mit organischen Migrationsmedien nicht voll geeignet ist.

14.) Die Methoden der diskontinuierlichen aufsteigenden bzw. absteigenden Ablenkungselektrophorese werden auf ihre Verwendbarkeit zur Untersuchung des elektrophoretischen Verhaltens der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe untersucht.

15.) Das elektrophoretische Verhalten der eingesetzten Lanthanoid-Nitrato-Komplexe zeigt, daß es sich um negativ geladene Spezien handelt.

Die unterschiedlich starke Ablenkung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes deutet auf eine unterschiedlich starke negative Ladung der wandernden Lanthanoid-Nitrato-Komplexe hin.

16.) Das elektrophoretische Verhalten der Lanthanoide auf einer mit 'Kieselgel 60 silanisiert für die Säulenchromatographie' gefüllten Elektrophoresesäule wird analysiert.
Es wird untersucht, ob der Uebergang von einem 'offenen' System, wie der Dünnschichtplatte, zu einem 'geschlossenen' System, wie der Säule, bei Verwendung von organischen Migrationsmedien von Vorteil ist.

17.) Als Ergebnis der elektrophoretischen Untersuchungen wird das Konzept eines 3-Kammer-Trennrohres entwickelt und ausgeführt.

18.) Das Diffusionsverhalten der Lanthanoid-Nitrato-Komplexe wird in Langzeitversuchen getestet. Es tritt selbst nach 60 Stunden keine Diffusion auf.

19.) Die Methoden der trägerfreien bzw. Träger-Elektrophorese werden auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Als Trägermaterial dient 'Kieselgel 60 silanisiert für die Säulenchromatographie'. - Die Trägermethode zeigt sich der trägerfreien Methode wegen der höheren Reproduzierbarkeit der Startbedingungen überlegen.

20.) Die effektive elektrophoretische Beweglichkeit aller Lanthanoide (außer Promethium) wird durch photometrische Bestimmung der gewanderten Lanthanoid-Menge ermittelt.

21.) $H_2[Sc(NO_3)_5]$ wird dargestellt und in der 3-Kammer-Trennapparatur der Elektrophorese unterworfen. Die elektrophoretische Beweglichkeit des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$-Anions wird durch photometrische Bestimmung der gewanderten Scandium-Menge ermittelt.

22.) Das elektrophoretische Verhalten des Ammoniumhexanitratocerat-(IV) wird untersucht und die elektrophoretische Beweglichkeit des $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$-Anions ermittelt.
Die effektiven elektrophoretischen Beweglichkeiten des $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$ und des $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ sind sehr ähnlich.

23.) Auf der Basis der Aenderungen der elektrophoretischen Beweglichkeiten wird die Nitrat-Ligandenzahl ermittelt und der photometrisch bestimmten Ligandenzahl gegenübergestellt.
Die Uebereinstimmung zwischen beiden Werten ist beachtlich. Die maximale Differenz zwischen beiden Meßreihen beträgt $\Delta k = 0{,}3$ NO_3^--Reste.

24.) Die elektrophoretisch ermittelten Nitrat-Liganden-zahlen betragen für die Elemente:
La = 6,8; Ce, Pr, Nd = 5,9 - 5,7; Sm, Eu, Gd = 5,0 bzw. 4,9 und für Tb, Dy = 3,9.
Für die Elemente Ho - Lu ergeben sich Nitrat-Koordinationszahlen von $k_{NO_3^-} = 3,0$.

25.) Yttrium wird auf sein elektrophoretisches Verhalten untersucht. Das Element weist ein elektrophoretisches Verhalten auf, das dem des Dysprosiums sehr ähnlich ist.
Das zur Untersuchung eingesetzte Yttriumnitrat bildet mit dem Tetrahydrofuran und der Salpetersäure der Leitlösung einen Komplex. Die ermittelte Nitrat-Koordinationszahl liegt bei $k_{NO_3^-} = 4$.

26.) Das dünnschichtchromatographische Verhalten des Yttriums wird untersucht. Die R_f-Werte des Yttriums und des Dysprosiums zeigen, ebenso wie das elektrophoretische Verhalten der beiden Elemente, eine beachtliche Uebereinstimmung.

13. LITERATURVERZEICHNIS

1) O. Lodge, Brit. Ass. Adv. Sci. Rep. 56th Meeting, London, (1886), p. 389

2) H. Picton, S.E. Linder, J. Chem. Soc., 61, 148 (1892)

3) A. Tiselius, Trans. Farad. Soc., 33, 524 (1937)

4) K. Jung, J. Maurer, J. Urlichs, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 328 (1978)

5) W. Weuster, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 293, 301 (1978)

6) K. Jung, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 288, 28 (1977)

7) K. Post, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 306, 97 (1981)

8) E. Hluchan, J. Mayer, Fresenius Z. Anal. Chem., 155, 452 (1957)

9) P. König, Actas e trabalhos do Terceiro Congresso Sud-Americano de Chimica Rio de Janeiro e Sao Paulo, 2, 334 (1937)

10) P. König, D. v. Klobusizky, Arch. Path. 192, 271 (1939)

11) Th. Wieland, Edg. Fischer, Naturwiss., 35, 29 (1948)

12) G. Hangaard, T.D. Kroner, J. Am. Chem. Soc., 70, 2135 (1948)

13) R. Consden, A.H. Gordon und A.J.P. Martin, Biochem. J., 40, 33 (1946)

14) W. Grassmann, K. Hanning, Naturwiss., 37, 397 (1950)

15) E.L. Durrum, J. Am. Chem. Soc., 73, 4875 (1951)

16) E. Blasius, C. Schreier, K. Ziegler, Talanta 26, 641 (1979)

17) E. Blasius, H. Augustin, G. Klemm, J. Chromatogr., 108, 53 (1975)

18) E. Blasius, G. Klemm, J. Chromatogr., 135, 323 (1977)

19) J.S. Fritz, M.J. Richard, W.J. Lane, Anal. Chem., 30, 1776 (1958)

20) H. Kaiser, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 149, 46 (1956)

21) K. Jung, J. Maurer, J. Urlichs, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 291, 328 (1978)

22) K. Jung, H. Specker, Fresenius Z. Anal. Chem., 288, 28 (1977)

23) T.R. Sato, H. Diamond, W. Norris, H. Strain, J. Am. Chem. Soc., 74, 6154 (1952)

24) M. Lederer, J. Chromatogr., 1, 86 (1958)

25) V. Jokl, J. Chromatogr., 71, 523 (1972)

26) V. Jokl, I. Valaskova, J. Chromatogr., 72, 373 (1972)

27) V. Jokl, Z. Pikulikova, J. Chromatogr., 74, 325 (1972)

28) I. Abrahamer, Y. Marcus, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1563 (1968)

29) H. Hrapia, "Einführung in die Chromatographie", Akademie-Verlag, Berlin

30) H. Svensson, I. Brattsten, Arkiv Kemi, 1, 401 (1950)

31) E. MacWilliam, Techniques of Organic Chemistry Vol. III, Part I, p. 119-148

32) L.N. Komissarova, G.Ya. Puskina, Russ. J. Inorg. Chem., 12, 721 (1967)

33) Y. Marcus, M. Givon, J. Phys. Chem., 68, 2230 (1964)

34) A.R. Eberle, M.W. Lerner, Anal. Chem., 27, 1551 (1955)

35) U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, Coordination Chemistry Reviews 36, 183 - 265 (1981)

36) R. Lundquist, Acta Chem. Scand., A35, 31-41 (1981)

37) W. Preetz, Fortschr. chem. Forsch., 11/3, 375 (1978)

38) S.B. Savvin, Talanta 8, 673 (1961)

39) S.B. Savvin, Talanta 11, 1-7 (1964)

40) M. Herrero-Lancina, J. Chromatogr., 2, 438 (1959)

41) W. Kraak, G.D. Wals, J. Chromatogr., 20, 197 (1965)

42) R.A. Guedes de Carvalho, J. Chromatogr., 18, 381 (1965)

43) F. Grass, K. Aitzetmüller, K. Buchtela, Fresenius Z. Anal. Chem., 214, 261 (1966)

44) V.A. Luginin, S.Yu. Kozachenko, J.A. Tserkernitskaya, Zh. Anal. Khim., 34, 1640 (1979)

45) E. Ohyoshi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1068 (1981)

46) A. Moghissi, Anal. Chim. Acta, 30, 91-95 (1964)

47) K. Bächmann, H. Görisch, J. Chromatogr., 23, 336 (1966)

48) R. Frache, A. Dadons, Chromatographia Vol. 6, No. 6, (1973) p. 226

49) I. Nukatsuka, M. Taga, H. Yoshida, J. Chromatogr., 205, 95 (1981)

50) N.R. Larsen, J. Radioanal. Chem., 52, 85 (1979)

51) H. Wagner, H. Blatt, Fresenius Z. Anal. Chem., 306, 208 (1981)

52) E.E. Kriss, Z.A. Sheka, Radiokhimiya, 4, 312 (1962)

53) I.W. Petrjanow-Sokolow, W.W. Knazo, M.B. Tsherenko, "Bausteine der Erde 3", Moskau, Berlin 1976

54) O.G. Koch, G.A. Koch-Dedic, "Handbuch der Spurenanalyse", Springer-Verlag, Berlin

55) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", Vol. II, Teil 7, Hrsg. Borchers und Hansen, 1960

56) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nr.: 4, S. 823

57) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Nr.: 39, Teil C 2, S. 225

58) F.A. Lindemann, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A99, 102 (1921)

59) A. Klemm, Naturwiss., 32, 69 (1944)

60) A.A. Noyes, C.S. Garner, J. Am. Chem. Soc., 58, 1265 (1936)

61) D.F. Peppard, G.W. Mason, I. Hucher, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1563 (1968)

62) K. Post, Dissertation Bochum 1981

63) D.L. Kepert, "Inorganic Stereochemistry", Springer-Verlag Berlin 1982

64) N. Miekeley, I.B. de Alleluia, Mikrochim. Acta I, 475 (1980)

65) H. Mukherjee, M. Pattanayek, J. Ind. Chem. Soc., 57, 792-96 (1980)

66.) W. Weuster, Dissertation Bochum 1980

67) H.J. Emeleus, K.W. Bagnall, "Lanthanides and Actinides", Butterworths London 1972

68) J.R. Ferraro, A. Walker, C. Cristallini, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1, 25 (1965)

69) J.H. Burns, Inorg. Chem., 18, 3044 (1979)

LEBENSLAUF

06.08.1946	geboren als Sohn von Heinrich und Alma Goebel in Bochum
1953 - 1957	Besuch der Volksschule in Bochum
1957 - 1963	Besuch der Jacob-Mayer-Realschule in Bochum
1963 - 1966	Lehre als Chemielaborant bei den Rheinstahl Hüttenwerken AG , Hattingen
1966 - 1969	Besuch des Ruhr-Kollegs -Institut zur Erlangung der Hochschulreife- in Essen
Frühjahr 1969	Abitur
1969	verkürzter Grundwehrdienst in Braunschweig
WS 1969/70	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
Sept. 1972	Diplom-Vorexamen
Okt. 1977	Diplom-Hauptexamen mit Analytischer Chemie als Vertiefungsfach
November 1977 - Juli 1978	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Specker am Lehrstuhl für Anorganische

Chemie I der Ruhr-Universität Bochum über das Thema : "Untersuchungen zur dünnschichtchromatographischen Trennung der Seltenen Erden mittels synergistischer Effekte"

Januar 1979 - April 1982

Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. H. Specker am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791